



Curable composition

Patent number: DE3741575
Publication date: 1988-06-09
Inventor: HATTORI NORIKAZU (JP); URABE SUNAO (JP); KUSUMOTO KOSHI (JP)
Applicant: TOKUYAMA SODA KK (JP)
Classification:
- International: **A61K6/10; C08L71/02; C08L83/12; A61K6/10; C08L71/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L71/02; A61K6/10; C08K3/08; C08K3/10; C08L83/10; C08J3/24; C08L71/02; C08L83/10**
- european: **A61K6/10; C08L71/02; C08L83/12**
Application number: DE19873741575 19871208
Priority number(s): JP19870196377 19870807; JP19860290598 19861208

Also published as:
 **US4877854 (A1)**
 **FR2607819 (A1)**

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3741575
Abstract of corresponding document: **US4877854**

A curable composition comprising an unsaturated polyether having terminal alkenyl groups, a linear or branched siloxane-substituted polyether having terminal polyorganosiloxane residues and at least two Si-H groups in the molecule and a catalyst having platinum as the main component has an excellent deep portion curing property and provides a cured body having a good hydrophilic property and a good dimensional reproducibility. This curable composition is especially valuable as a dental impression material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑳ Aktenzeichen: P 37 41 575.1
㉔ Anmeldetag: 8. 12. 87
㉕ Offenlegungstag: 9. 6. 88

㉖ Int. Cl. 4:
C08L 71/02
C 08 L 83/10
C 08 K 3/08
C 08 K 3/10
A 61 K 6/10
// (C08J 3/24,
C08L 71:02,83:10)

DE 3741575 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
08.12.86 JP P 290598/86 07.08.87 JP P 196377/87

⑦① Anmelder:
Tokuyama Soda K.K., Tokuyama, Yamaguchi, JP

⑦④ Vertreter:
Diehl, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München;
Glaeser, J., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Hiltl, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Burger, E., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Hattori, Norikazu, Sagamihara, Kanagawa, JP;
Urabe, Sunao, Yokohama, Kanagawa, JP;
Kusumoto, Koshi, Kamakura, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

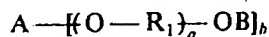
⑤④ **Härtbares Gemisch**

Angegeben wird ein härtpbares Gemisch, enthaltend einen ungesättigten Polyether mit endständigen Alkenylresten, einen unverzweigten oder verzweigten siloxansubstituierten Polyether mit endständigen Polyorganosiloxanresten und mindestens 2 H-Si-Gruppen im Molekül sowie einen Katalysator mit Platin als Hauptkomponente. Das Gemisch hat eine hervorragende Tiefenhärtung und führt zu einem gehärteten Körper mit sehr guten hydrophilen Eigenschaften und einer sehr guten Reproduzierbarkeit seiner Dimensionen. Das Gemisch ist insbesondere als Zahnabdruckmasse wertvoll.

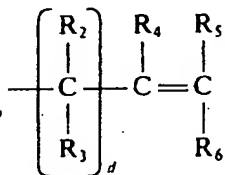
DE 3741575 A1

1. Härtpbares Gemisch, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

(A) einem ungesättigten Polyether der allgemeinen Formel I

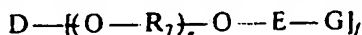


in der A einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Wertigkeit von 2 bis 6 bedeutet, R_1 einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, mit der Maßgabe, daß dann, wenn a die Zahl 2 oder eine höhere Zahl bedeutet, die Reste R_1 gleich oder verschieden sind, a eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeutet, b eine ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt und B einen ungesättigten Rest der allgemeinen Formel II

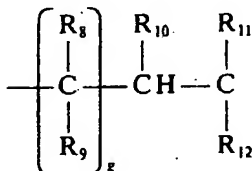


bedeutet, in der R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen und d eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Reste B gleich oder verschieden sind,

(B) einem siloxansubstituierten Polyether der allgemeinen Formel III

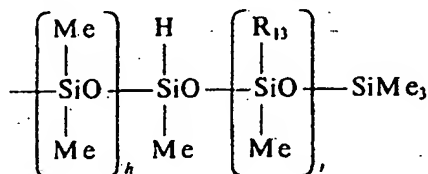


in der D einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Wertigkeit von 2 bis 6 bedeutet, R_7 einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, mit der Maßgabe, daß dann, wenn e die Zahl 2 oder eine größere Zahl bedeutet, die Reste R_7 gleich oder verschieden sind, e eine ganze Zahl von 1 bis 30 darstellt, f eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, E einen Alkylrest der allgemeinen Formel IV



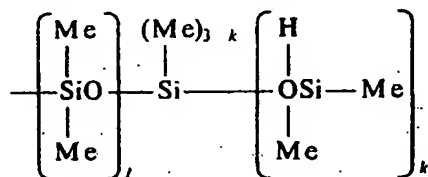
darstellt, in der R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, g eine ganze Zahl von 1 bis 10 darstellt, mit der Maßgabe, daß die Reste E gleich oder verschieden sind und G

(a) einen Siloxanrest der allgemeinen Formel



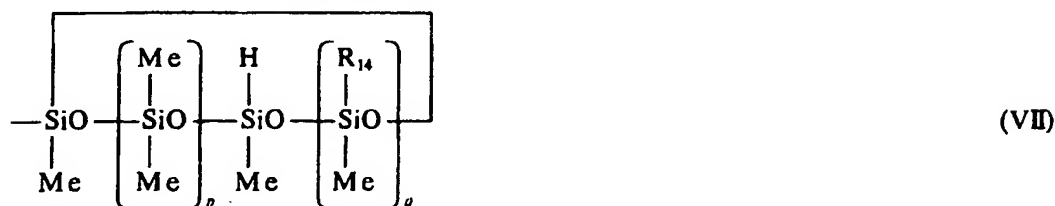
bedeutet, in der h und i jeweils die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeuten und die Bedingung $h + i = 1$ bis 8 erfüllen sowie R_{13} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, mit der Maßgabe, daß dann, wenn j die Zahl 2 oder eine größere Zahl bedeutet, die Reste R_{13} gleich oder verschieden sind, und Me eine Methylgruppe darstellt,

(b) einen Siloxanrest der allgemeinen Formel



in der j die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 sowie k eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten, mit der Maßgabe, daß j und k die Bedingung $j + k = 1$ bis 9 erfüllen und Me die vorstehende

Bedeutung hat, oder
(c) einen Siloxanrest der allgemeinen Formel VII

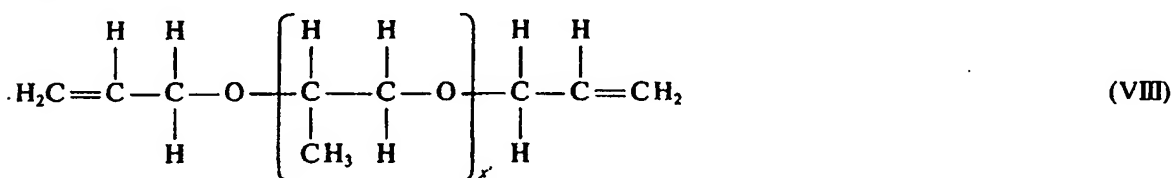


in der p und q jeweils die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten und die Bedingung $p + q = 1$ bis 4 erfüllen sowie R_{14} die gleiche Bedeutung wie R_{13} hat, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Reste G gleich oder verschieden sind, und

(C) mindestens einem Katalysator in Form von Platin, Chloroplatinsäure oder eines Platinkomplexes.

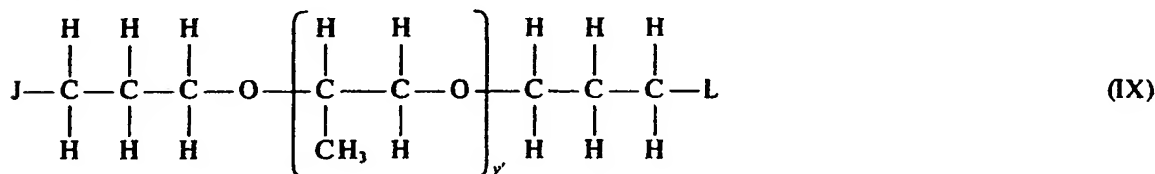
2. Härtpbares Gemisch nach Anspruch 1, in dem die Menge an H—Si-Gruppen in dem siloxansubstituierten Polyether (B) der allgemeinen Formel III 0,5 bis 10 mol pro mol der Gesamtmenge der in dem härtpbaren Gemisch enthaltenen ungesättigten Reste sowie die Menge an Platinatomen in dem Katalysator (C) 0,1 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus dem ungesättigten Polyether (A) und dem siloxansubstituierten Polyether (B) betragen.

3. Härtpbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ungesättigte Polyether (A) die allgemeine Formel

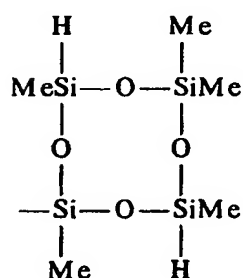


aufweist, in der x' eine ganze Zahl von 5 bis 200 bedeutet.

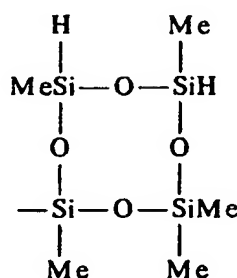
4. Härtpbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der siloxansubstituierte Polyether (B) die allgemeine Formel



aufweist, in der y' eine ganze Zahl von 3 bis 50 bedeutet sowie J und L gleich oder verschieden sind und jeweils einen Rest der allgemeinen Formel X oder XI



(X)



(XI)

in denen Me die vorstehende Bedeutung hat.

5. Zahnabdruckmasse, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem härtpbaren Gemisch gemäß Anspruch 1.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein härtpbares Gemisch, insbesondere in derartiges Gemisch, das hervorragende Härteigenschaften aufweist und zu einem gehärteten Produkt mit guten hydrophilen Eigenschaften und einer außergewöhnlichen Reproduzierbarkeit seiner Dimensionen verarbeitet werden kann. Das gehärtete Produkt ist als Abdruckmasse in der Zahntechnik besonders wertvoll.

Bei Umgebungstemperatur härtpbare Gemische zur Herstellung von gehärteten Körpern mit kautschukartiger

Elastizität werden in großem Umfang z. B. als Zahnabdruckmassen und Dichtungsmaterialien eingesetzt. Bei Verwendung eines solchen härtenden Gemisches als Zahnabdruckmasse ist es zur Erhöhung der Affinität der Masse gegenüber der Zahnoberfläche und für die Ausbildung eines genauen Abdruckes erforderlich, daß der gehärtete Körper gute hydrophile Eigenschaften hat. Weiterhin muß das härtbare Gemisch bei dieser Anwendung sich auch dadurch auszeichnen, daß es auch in großen Schichtdicken in kurzer Zeit gleichmäßig aushärtet, was nachfolgend als "Tiefenhärtung" bezeichnet wird. Der gehärtete Körper muß hinsichtlich seiner Dimensionen gut reproduzierbar sein und darf sich zum Zeitpunkt seiner Entnahme aus einer Form plastisch nicht deformieren.

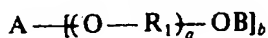
Als härtbares Gemisch mit guten hydrophilen Eigenschaften und einer hervorragenden Tiefenhärtung ist eine Masse mit einem Gehalt an einem Polyether mit Alkenylresten, einem Polyorganohydrogensiloxan mit einer H—Si-Gruppe und einem komplexen Platinkatalysator vorgeschlagen worden (JP-A-78 055/80 und JP-A-55 056/85). Obwohl sich diese Masse bezüglich der Tiefenhärtung und des hydrophilen Verhaltens auszeichnet, ist doch die Verträglichkeit zwischen dem Polyether und dem Polyorganohydrogensiloxan schlecht, so daß ein vollständig durchgehärteter Körper kaum erhältlich ist. Dementsprechend tritt bei der Verwendung dieser härtbaren Massen als Zahnabdruckmassen ein plastisches Deformieren auf, wenn der gehärtete Körper aus seiner Form entnommen wird. Deshalb kann damit ein präziser Abdruck nicht hergestellt werden. Die Verträglichkeit zwischen dem Polyether und dem Siloxanderivat kann zwar durch Modifizieren des Polyorganohydrogensiloxans mit einem Polyether verbessert werden. Da jedoch die zum Modifizieren benutzten freien Endgruppen des Polyethers in den gehärteten Körper als Weichmacher wirken, wird bei diesen Massen die Oberfläche des gehärteten Körpers klebrig, und es besteht die Gefahr des plastischen Deformierens. Somit können diese Massen in der Praxis nicht eingesetzt werden. Ein anderes zufriedenstellendes härtbares Gemisch ist bisher aber nicht entwickelt worden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein härtbares Gemisch anzugeben, zu dessen Eigenschaften eine hervorragende Tiefenhärtung gehört und das zu einem gehärteten Körper mit guten hydrophilen Eigenschaften und einer guten Reproduzierbarkeit seiner Dimensionen führt.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch ein Gemisch mit einem Gehalt an einem unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Polyether mit endständigen Alkenylresten, mit einem Gehalt an einem unverzweigten oder verzweigten, durch ein Siloxan substituierten Polyether, der einen endständigen Polyorganosiloxanrest und mindestens zwei H—Si-Gruppen im Molekül aufweist, sowie mit einem Gehalt an einem Katalysator, dessen Hauptkomponente aus Platin besteht.

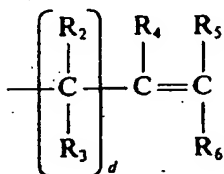
Das erfindungsgemäße härtbare Gemisch ist gekennzeichnet durch

(A) einen ungesättigten Polyether der allgemeinen Formel I



(I)

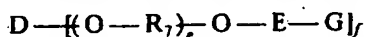
in der A einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit einer Wertigkeit von 2 bis 6 und mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, R_1 einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, a eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeutet, mit der Maßgabe, daß dann, wenn a die Zahl 2 oder eine größere Zahl bedeutet, die Reste R_1 gleich oder verschieden sind, b eine ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt sowie B einen ungesättigten Rest der allgemeinen Formel II



(II)

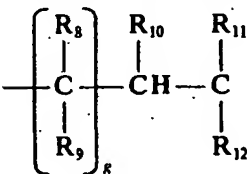
bedeutet, in der R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden sind jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie d eine ganze Zahl von 1 bis 10 darstellen, mit der Maßgabe, daß beim Vorliegen einer Mehrzahl der Reste B diese gleich oder verschieden sind,

(B) einen durch einen Siloxanrest substituierten Polyether der allgemeinen Formel III



(III)

in der D einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit einer Wertigkeit von 2 bis 6 und mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, R_7 einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, e eine ganze Zahl von 1 bis 30 bedeutet, mit der Maßgabe, daß dann, wenn e die Zahl 2 oder eine größere Zahl darstellt, die Reste R_7 gleich oder verschieden sind, f eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, E einen Alkylrest der allgemeinen Formel IV



(IV)

darstellt, in der R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und g eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Reste E gleich oder verschieden sind, sowie G einen Siloxanrest

(a) der allgemeinen Formel V



in der h und i jeweils die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeuten und die Bedingung $h+i = 1$ bis 8 erfüllen, R_{13} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, mit der Maßgabe, daß dann, wenn i die Zahl 2 und eine größere Zahl bedeutet, die Reste R_{13} gleich oder verschieden sind, sowie Me eine Methylgruppe darstellt,

(b) einen Rest der allgemeinen Formel VI



in der j die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 und k eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten und beide zusammen die Bedingung $j+k = 1$ bis 9 erfüllen, sowie Me eine Methylgruppe darstellt, und/oder

(c) einen Rest der allgemeinen Formel VII



bedeutet, in der p und q jeweils die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten und die Bedingung $p+q = 1$ bis 4 erfüllen sowie R_{14} die vorstehende Bedeutung von R_{13} hat, darstellt, mit der Maßgabe, daß die Reste G gleich oder verschieden sind, und

(C) mindestens einen Katalysator in Form von Platin, Chloroplatinsäure oder eines Platinkomplexes.

In den allgemeinen Formeln I und III geben die Wertigkeiten der Reste A und D die Anzahl der Substituenten des gesättigten Kohlenwasserstoffrestes an. Die Polyether der allgemeinen Formeln I und III weisen jeweils mindestens zwei Endgruppen mit der Brücke ---OR--- (worin R einen Alkylrest bedeutet) auf.

Die erste Komponente des erfindungsgemäßen härtbaren Gemisches ist ein ungesättigter Polyether der allgemeinen Formel I. Der gesättigte Kohlenwasserstoffrest A trägt 2 bis 6 Substituenten. Wenn deren Anzahl die Zahl 6 überschreitet, kann dem aus dem härtbaren Gemisch hergestellten gehärteten Körper keine kautschukartige Elastizität verliehen werden. Vorzugsweise hat der Rest A 2 bis 4 Kohlenstoffatome und ist zwei- oder dreiwertig. Die Stellung der einen Substituenten tragenden Kohlenstoffatome des Restes A ist nicht besonders kritisch. Jedoch ist dann, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome mindestens 2 beträgt oder in dieser Größenordnung liegt, es aus Gründen der Stabilität nicht bevorzugt, daß mindestens zwei Substituenten von einem Kohlenstoffatom getragen werden.

R_1 weist vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Wenn in der allgemeinen Formel I der Index a eine Zahl von 2 oder mehr bedeutet, stellt er auch den mittleren Polymerisationsgrad der Einheiten $\text{O---R}_1\text{---}$ dar. Dabei kann die diese Einheiten enthaltende Polyetherkette in Form eines statistischen Polymers oder eines Blockpolymers vorliegen.

Wenn in der allgemeinen Formel II die Reste R_2 bis R_6 jeweils Alkylreste darstellen, sind Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppe, bevorzugt.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß der ungesättigten Polyether der allgemeinen Formel I mindestens zwei endständige Alkenylreste aufweist. Diese sind wichtig, um die Vernetzungsreaktion mit dem durch Siloxanreste substituierten Polyether der allgemeinen Formel III zu bewirken.

Wenn das härtbare Gemisch als Zahnabdruckmasse verwendet wird, beträgt das Molekulargewicht des ungesättigten Polyethers mindestens 200, um eine Reizung des Körpers des Patienten und ein Verflüchtigen des Ethers zu vermeiden. Damit der ungesättigte Polyether in Form einer Flüssigkeit benutzt werden kann, liegt sein Molekulargewicht in einem Bereich bis zu 20 000.

Der ungesättigte Polyether ist bekannt und kann nach einer üblichen Methode leicht hergestellt werden. Beispielsweise wird die endständige Hydroxylgruppe eines im Handel üblichen Polyethers mit einer Verbindung umgesetzt, die einen Alkenylrest enthält und eine reaktionsfähige Gruppe trägt, die mit der vorgenannten Hydroxylgruppe reagieren kann, z. B. ein Halogenatom. Die Umsetzung erfolgt unter bekannten Bedingungen. Für derartige ungesättigte Polyether besteht keine Beschränkung.

Beispiele für ungesättigte Polyether, die im Rahmen der Erfindung vorzugsweise Verwendung finden, sind nachfolgend angegeben:

10

15

20

25

30

35

40

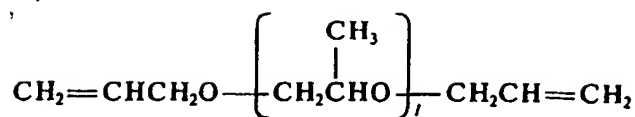
45

50

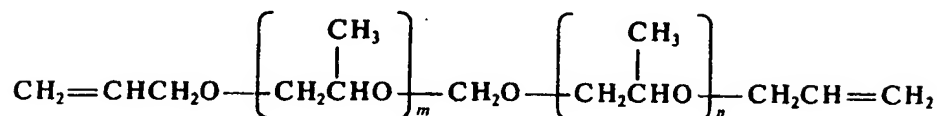
55

60

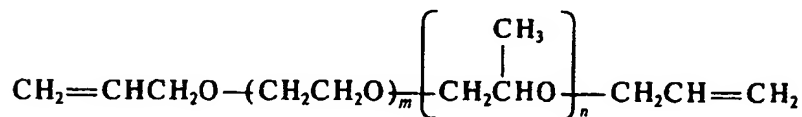
65



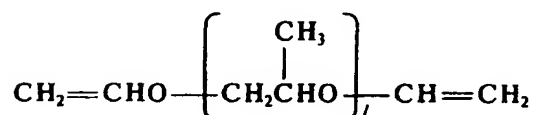
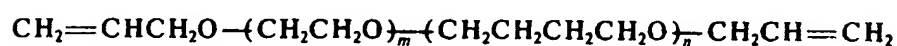
5



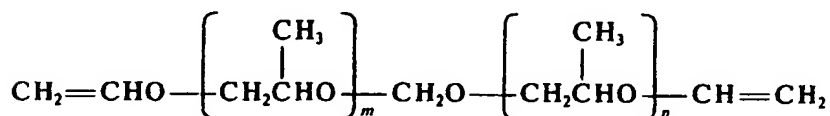
10



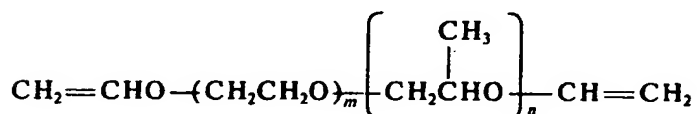
15



20



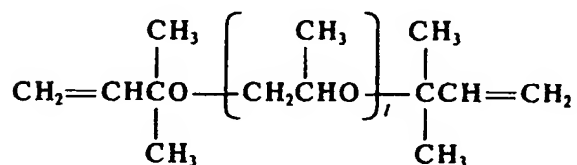
25



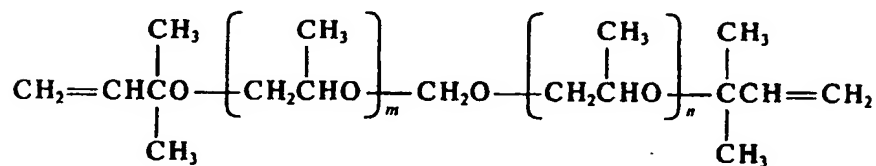
30



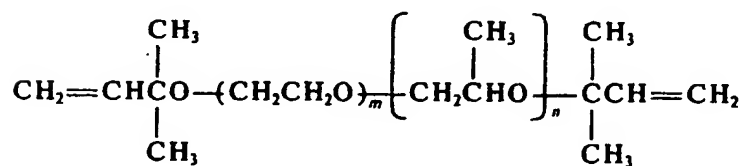
35



40

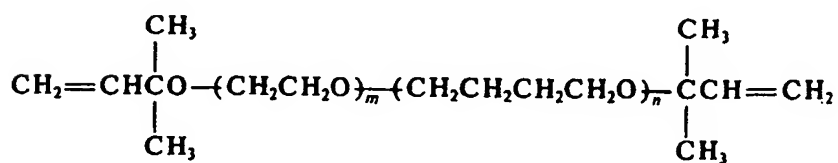


45



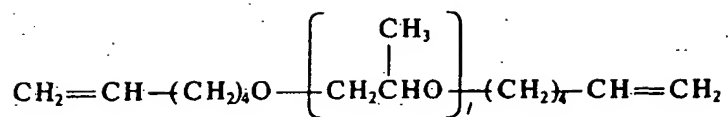
50

55

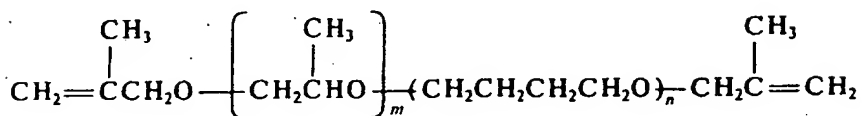


60

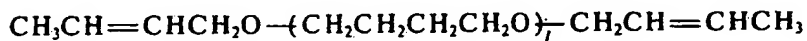
65



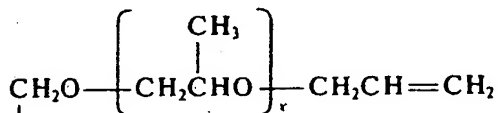
5



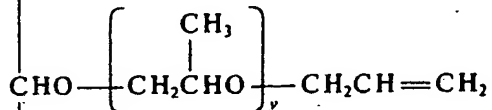
10



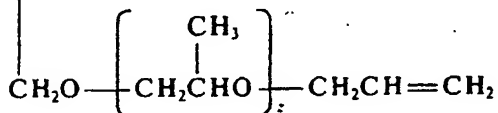
15



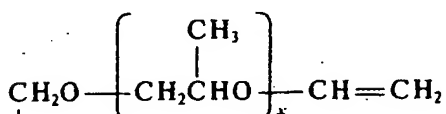
20



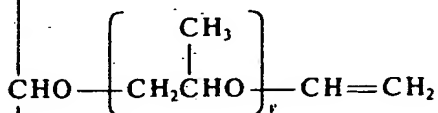
25



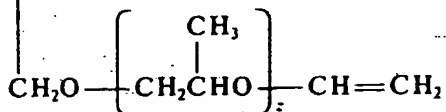
30



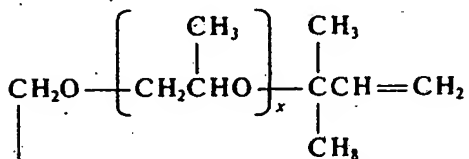
35



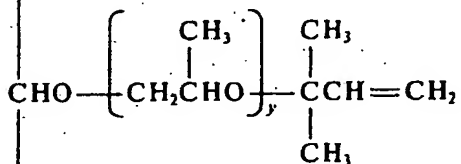
40



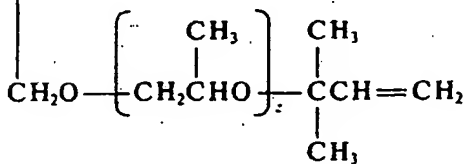
45



50

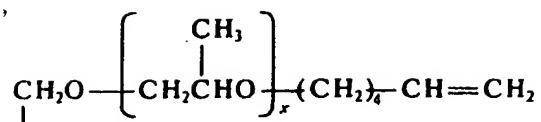


55

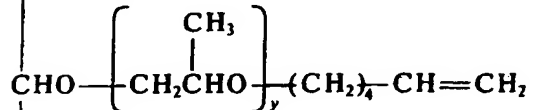


60

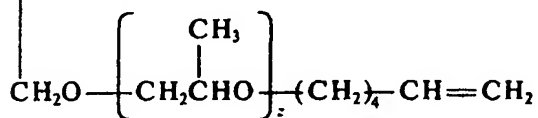
65



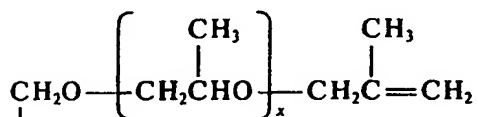
5



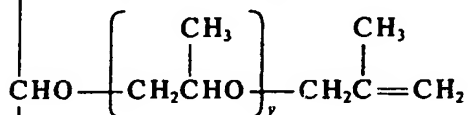
10



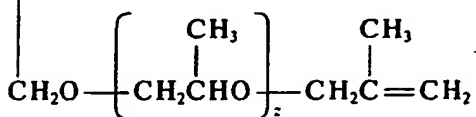
15



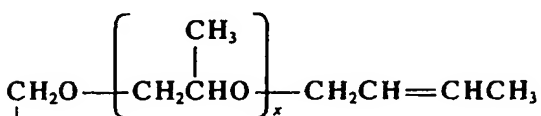
20



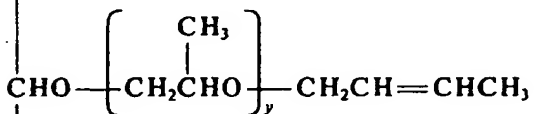
25



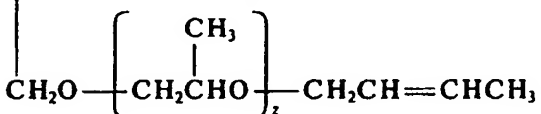
30



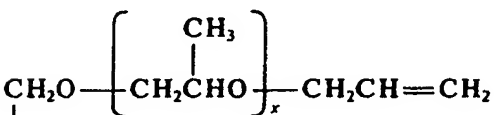
35



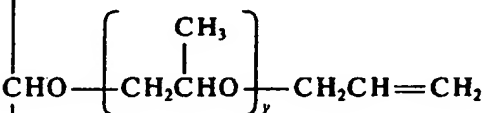
40



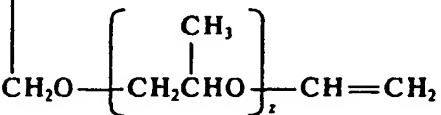
45



50



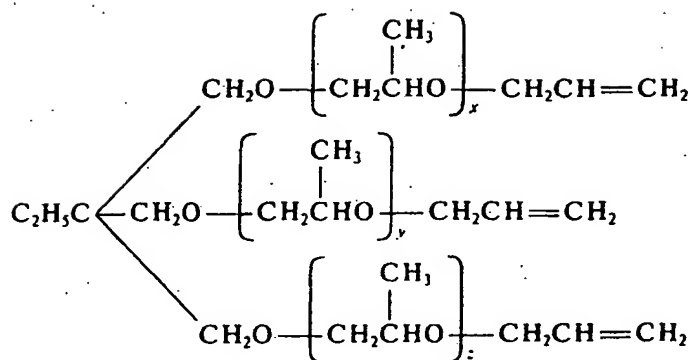
55



60

65

5

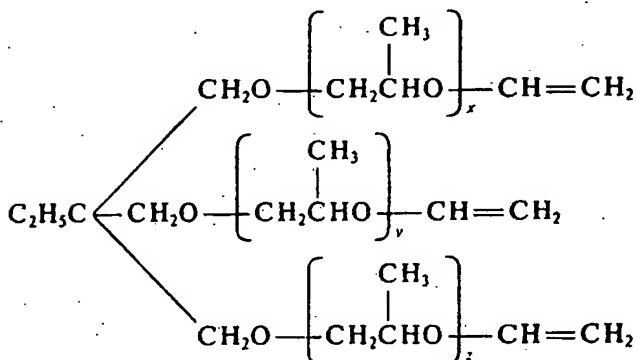


10

15

20

25

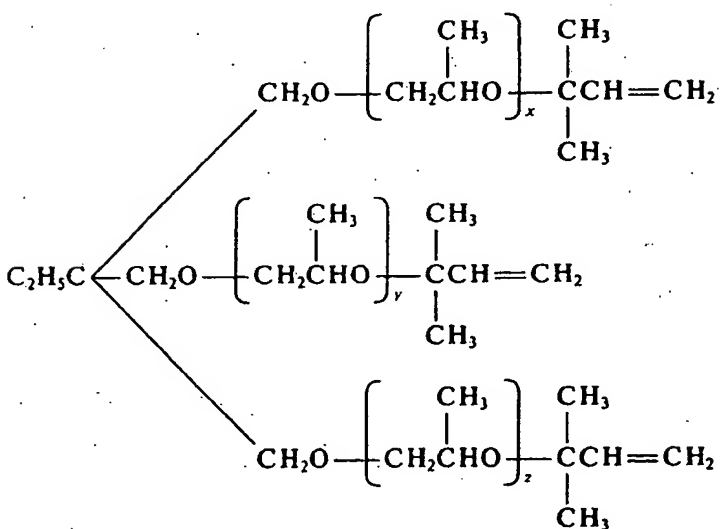


30

35

40

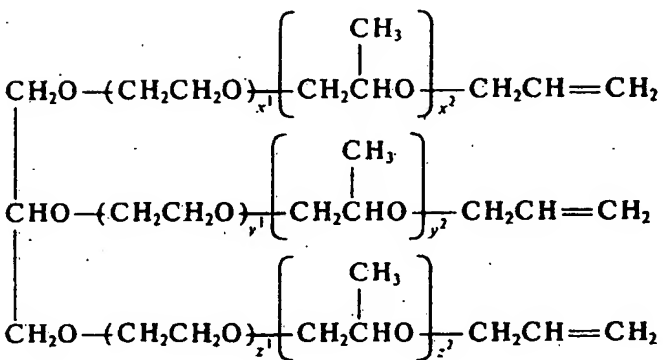
45



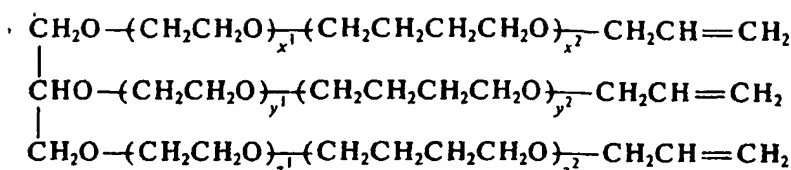
50

55

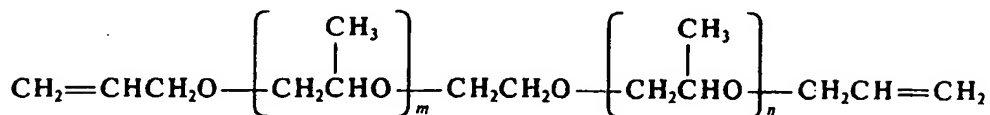
60



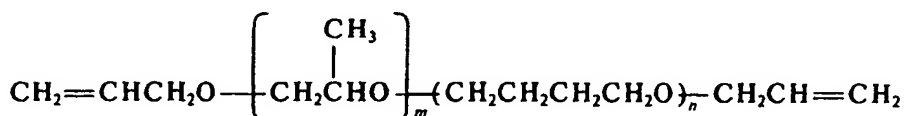
65



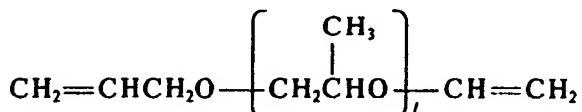
5



10



15



20

In den vorstehenden Formeln bedeuten l eine ganze Zahl von 3 bis 250, und m , n , x , y und z jeweils eine ganze Zahl von mindestens 1, sowie x^1 , y^1 , z^1 , x^2 , y^2 und z^2 jeweils die Zahl 0 oder eine ganze Zahl über 0, mit der Maßgabe, daß $m+n=3$ bis 250, $x+y+z=3$ bis 250, $x^1+y^2=\text{mindestens } 1$, $y^1+y^2=\text{mindestens } 1$, $z^1+z^2=\text{mindestens } 1$, und $x^1+x^2+y^1+y^2+z^1+z^2=\text{bis } 250$.

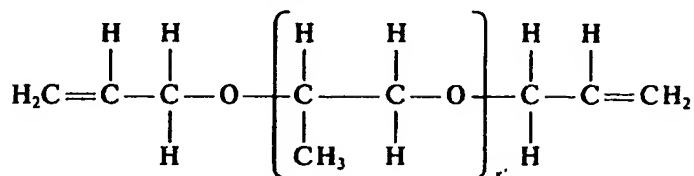
25

Vorstehend wurden ungesättigte Polyether genannt, die durch Einführen von Alkenylresten in eine Polyetherkette mit 2 oder 3 Endgruppen gebildet worden sind. Jedoch sind die im Rahmen der Erfindung verwendbaren ungesättigten Polyether darauf nicht beschränkt. Beispielsweise können auch ungesättigte Polyether benutzt werden, die sich durch Einführen von Alkenylresten in den Polyetherkette mit 4 bis 6 Endgruppen ergibt. Weiterhin kann auch von einem Gemisch aus 2 oder mehr der vorgenannten ungesättigten Polyether ausgegangen werden.

30

Wegen ihrer leichten industriellen Herstellbarkeit und problemlosen Handhabbarkeit sind Polyether mit Allylgruppen an beiden Molekülenden gemäß der allgemeinen Formel VIII

35



(VIII)

40

in der x' eine ganze Zahl von 5 bis 200 bedeutet, als ungesättigte Polyether bevorzugt.

Die zweite Komponente des erfindungsgemäßen Gemisches ist ein durch Siloxanreste substituierter Polyether der allgemeinen Formel III. Darin bedeutet D vorzugsweise einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Wertigkeit von 2 oder 3, wie es vorstehend auch für den Rest A in der allgemeinen Formel I angegeben ist. Wenn die Wertigkeit die Zahl 6 überschreitet, kann beim Härten des Gemisches kein Körper mit einer kautschukartigen Elastizität erhalten werden.

45

In der allgemeinen Formel III weist R_7 vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome auf, wie R_1 in der allgemeinen Formel I. Wenn in der allgemeinen Formel III der Index e die Zahl 2 oder eine größere Zahl bedeutet, kann die Polyetherkette, welche die Einheiten $-\text{O}-R_7-$ enthält, in Form eines statistischen Polymers oder eines Blockpolymers vorliegen.

50

In der allgemeinen Formel III weisen R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf, wie R_2 bis R_6 in der allgemeinen Formel II.

In der allgemeinen Formel III bedeuten e vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 10 und f vorzugsweise die Zahl 2 oder 3.

55

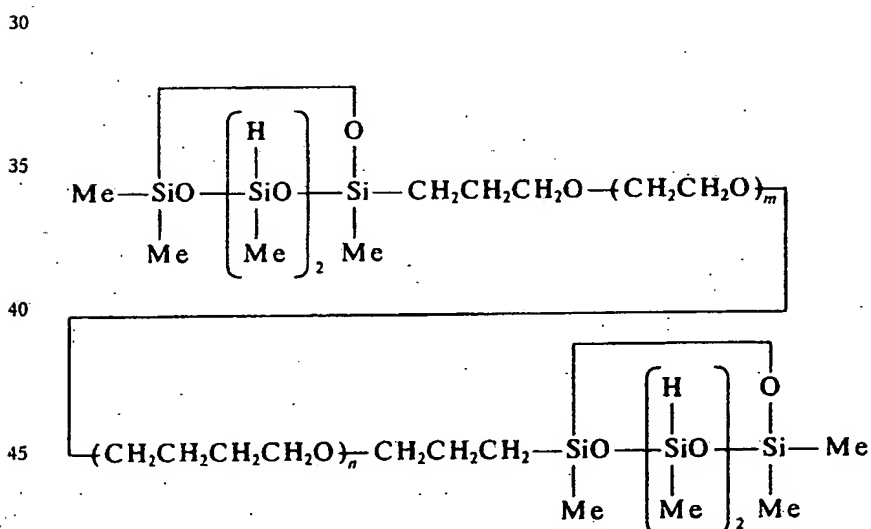
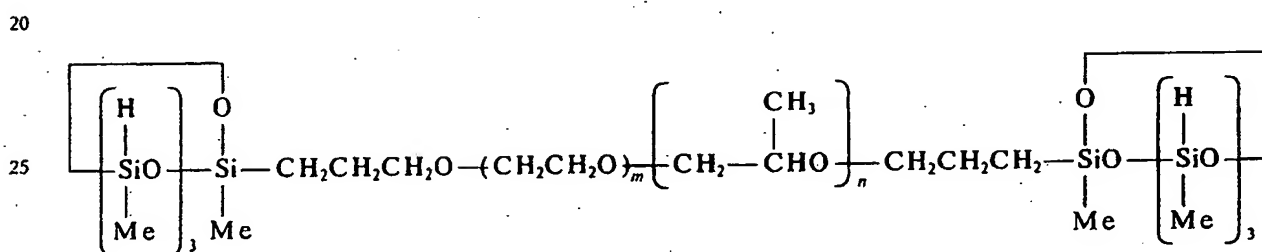
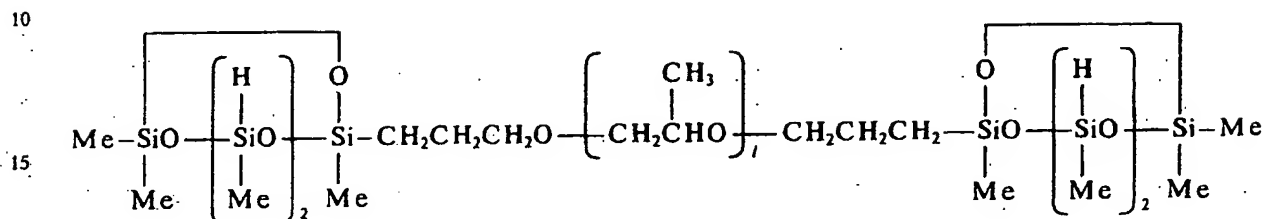
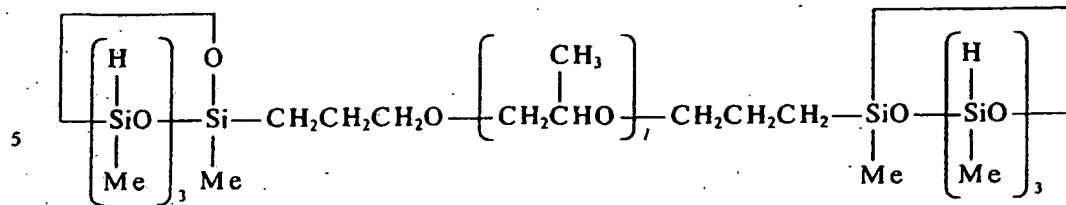
Der Siloxanrest der allgemeinen Formel VII ist besonders bevorzugt, da er dem härtbaren Gemisch bei dessen Verwendung als Zahnabdruckmasse besonders ausgezeichnete Eigenschaften verleiht.

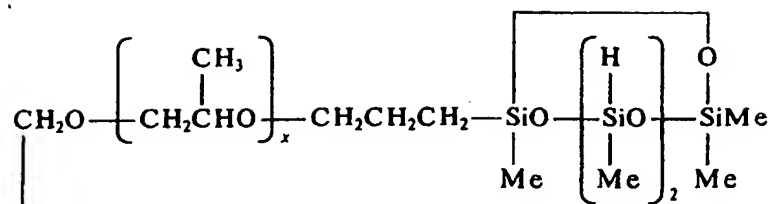
Wie erwähnt, wird angestrebt, bei der Verwendung des härtbaren Gemisches als Zahnabdruckmasse eine Reizung des Körpers des Patienten und eine Verflüchtigung von Komponenten des Gemisches zu vermeiden. Unter diesem Gesichtspunkt beträgt das Molekulargewicht des durch Siloxanreste substituierten Polyethers mindestens 400. Um diese Komponente als Flüssigkeit handhaben zu können, liegt ihr Molekulargewicht im Bereich bis zu 25 000.

60

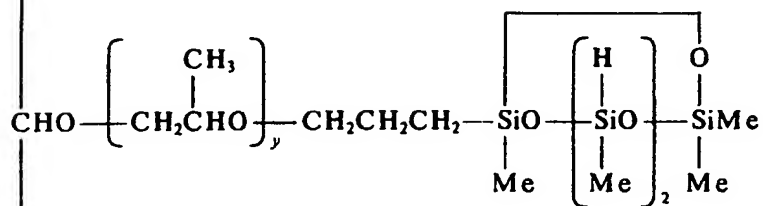
Bevorzugte Beispiele für siloxansubstituierte Polyether, die sich im Rahmen der Erfindung eignen, sind nachfolgend angegeben:

65

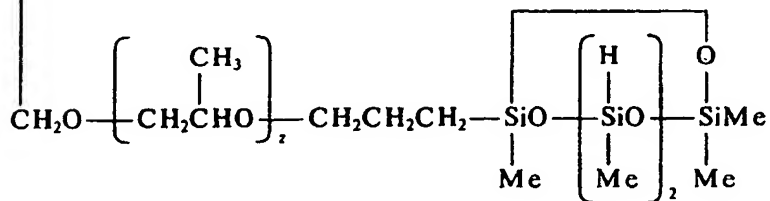




5



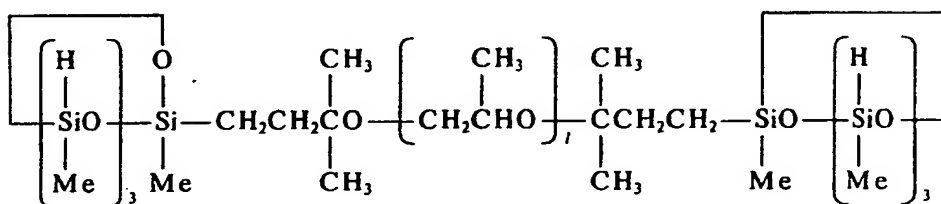
10



15

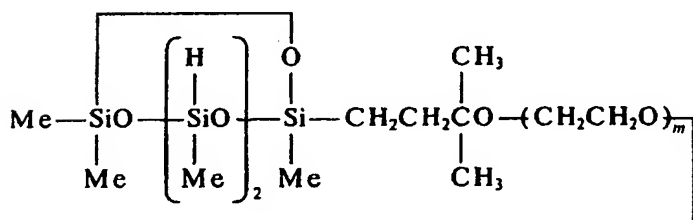
20

25



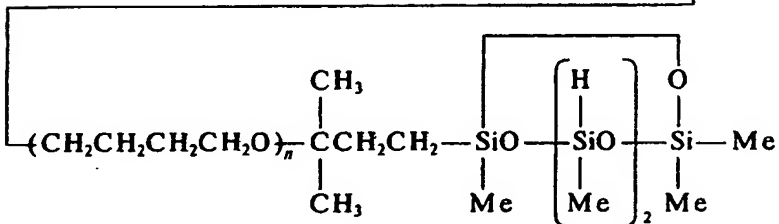
30

35



40

45

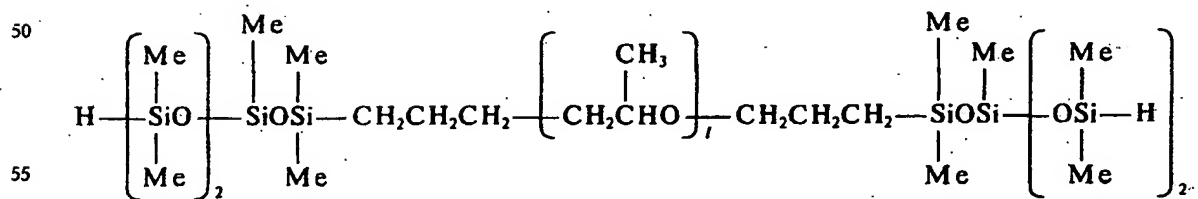
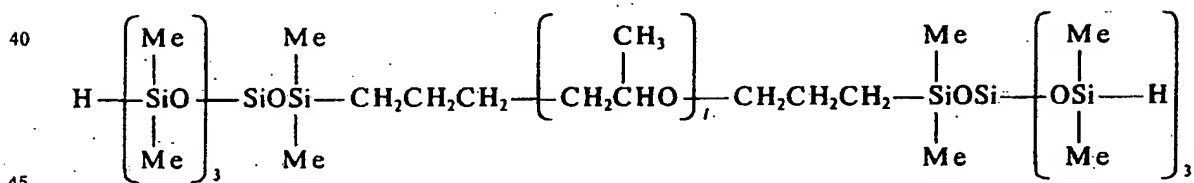
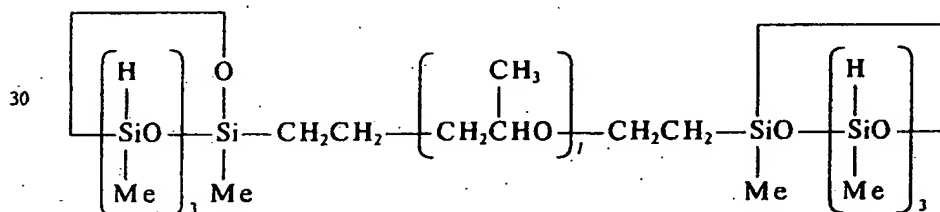
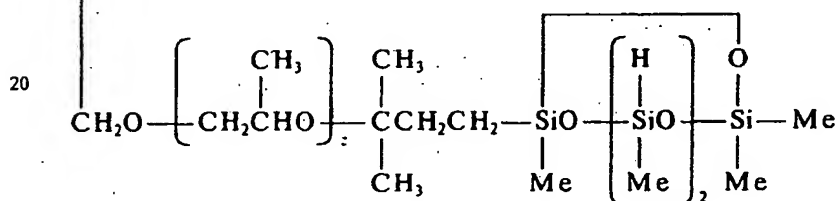
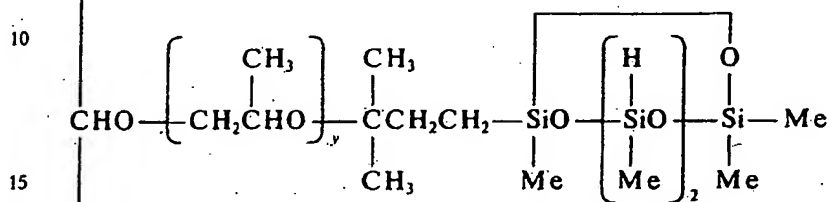
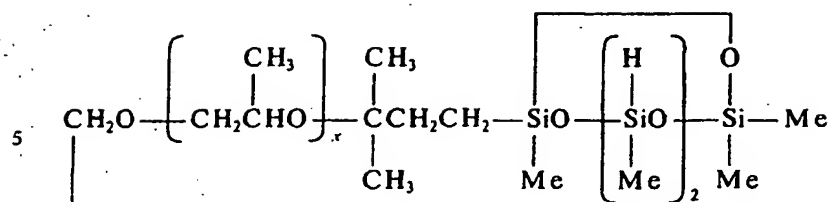


50

55

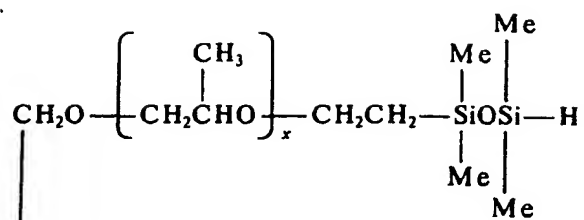
60

65

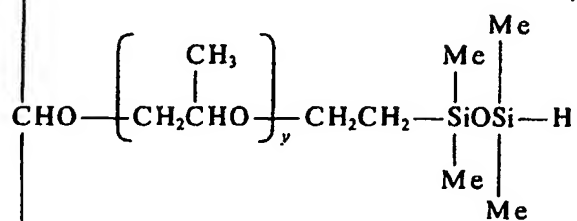


60

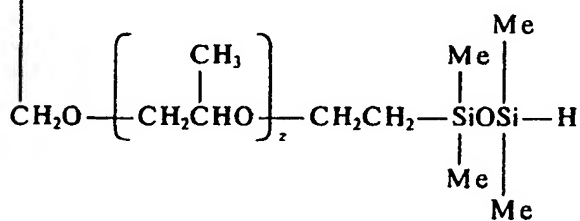
65



5



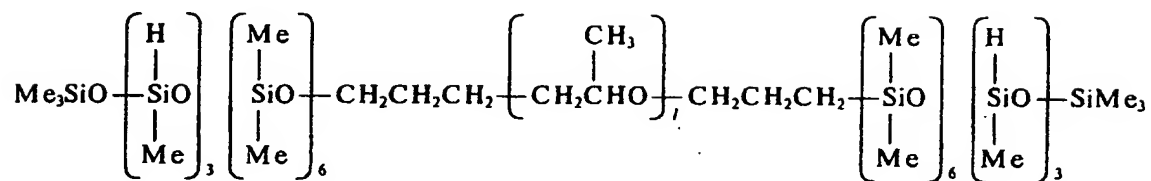
10



20

25

30



35

40

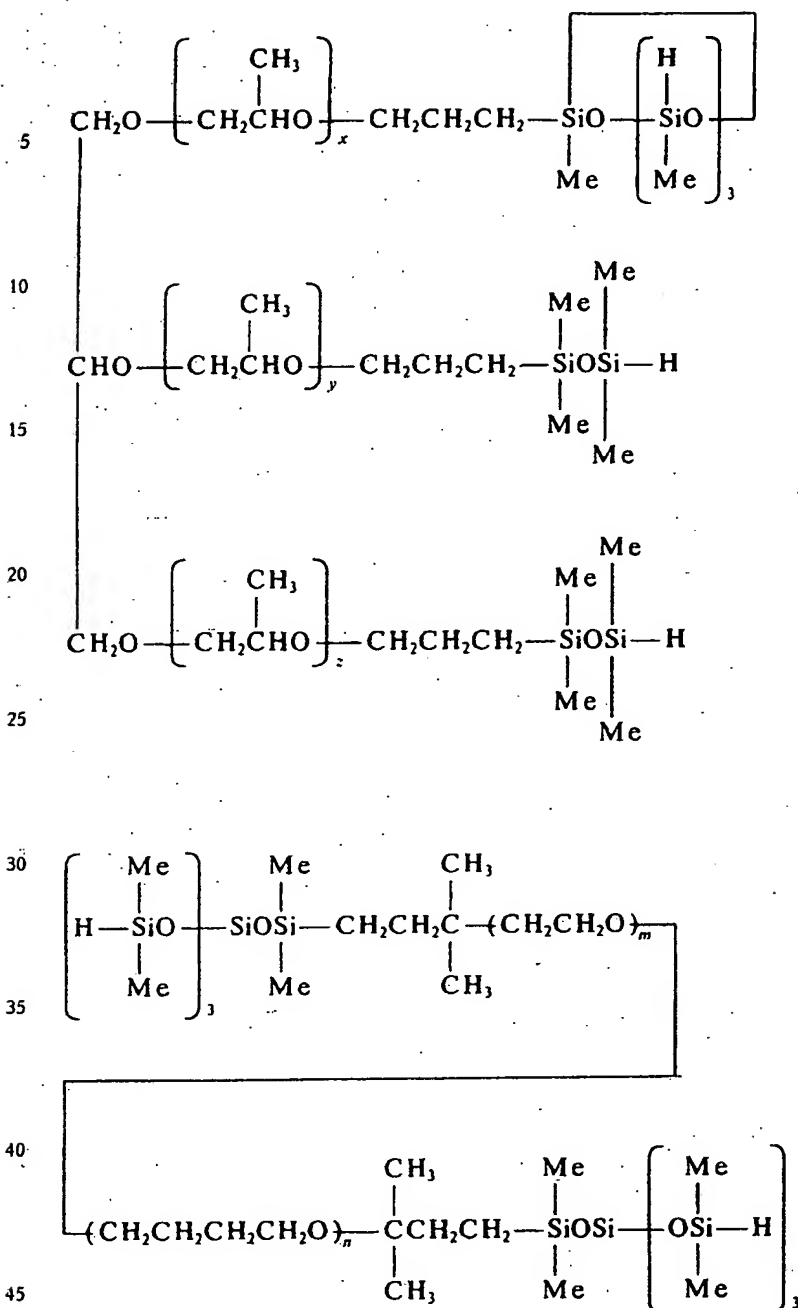
45

50

55

60

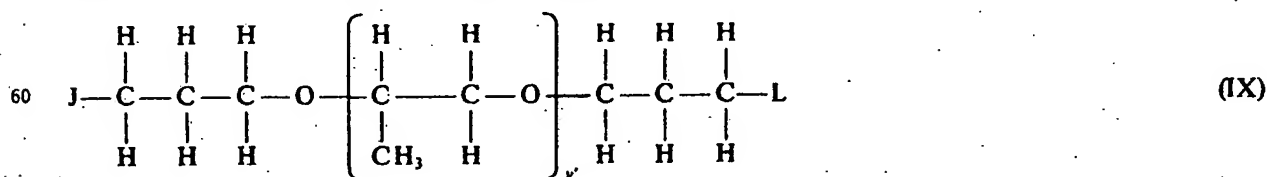
65



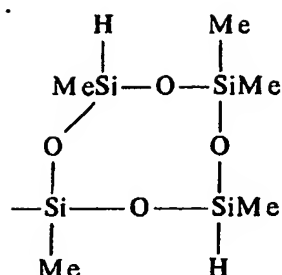
In den vorstehenden Formeln bedeuten l eine ganze Zahl von 3 bis 60 sowie m, n, x, y und z jeweils eine ganze Zahl von mindestens 1, mit der Maßgabe, daß $m+n = 3$ bis 60 sowie $x+y+z = 3$ bis 90 sind.

Vorstehend wurden spezielle Beispiele von siloxansubstituierten Polyethern, die durch Einführen von Siloxanresten in eine Polyetherkette mit 2 oder 3 Endgruppen hergestellt werden, erläutert. Die Erfindung ist aber nicht auf diese substituierten Polyether beschränkt. Beispielsweise können siloxansubstituierte Polyether, die durch Einführen von Siloxanresten in eine Polyetherkette mit 4 bis 6 Endgruppen gebildet worden sind, in ähnlicher Weise verwendet werden. Außerdem kann auch ein Gemisch aus 2 oder mehr der vorgenannten siloxansubstituierten Polyether benutzt werden.

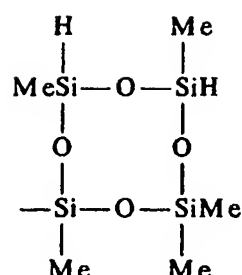
Wegen seiner leichten industriellen Herstellbarkeit und seiner problemlosen Handhabbarkeit wird der siloxansubstituierte Polyether der nachfolgenden allgemeinen Formel IX



bevorzugt, in der y eine ganze Zahl von 3 bis 50 bedeutet sowie J und L gleich oder verschieden sind und jeweils einen Rest der allgemeinen Formel X oder XI



(X)



(XI)

darstellen, in denen Me einen Methylrest bedeutet.

Da in dem erfindungsgemäßen härtbaren Gemisch der siloxansubstituierte Polyether mit dem ungesättigten Polyether sehr gut verträglich ist, kann daraus ein gleichmäßig gehärteter Körper erhalten werden. Da weiterhin an den Enden der Polyetherkette Siloxanreste gefunden sind und somit freie Endgruppen des Polyethers kaum vorliegen, tritt keine Weichmacherwirkung auf, und es ergibt sich ein gehärteter Körper mit einer guten Reproduzierbarkeit seiner Dimensionen.

Der siloxansubstituierte Polyether kann nach üblichen Methoden leicht hergestellt werden. Beispielsweise wird der vorgenannte ungesättigte Polyether in Gegenwart eines Platinkatalysators, wie Chloroplatinsäure, mit einem Polyorganosiloxan, das mindestens 2 H—Si-Gruppen trägt, in einem Molverhältnis des Polyorganosiloxans und des Alkenylrestes von mindestens 1 umgesetzt. Selbst dann, wenn wegen Unvollständigkeit der Herstellungsreaktion in dem siloxansubstituierten Polyether ein Produkt zurückbleibt, das einen nichtumgesetzten Alkenylrest aufweist, kann der siloxansubstituierte Polyether problemlos im Rahmen der Erfindung verwendet werden, weil dieser nichtumgesetzte Alkenylrest in dem härtbaren Gemisch als vernetzende Gruppe wirkt. Da aber der nach der vorstehenden Methode hergestellte siloxansubstituierte Polyether einen Platinkatalysator enthält, ist seine Lagerstabilität gering. Bei langer Lagerung des Polyethers zersetzen sich die H—Si-Gruppen und reagieren weiter, wobei sich Probleme einstellen, wie eine Erhöhung der Viskosität und ein Gelieren. Dieser Nachteil kann dadurch vermieden werden, daß der nach der vorstehenden Methode hergestellte und den Katalysator enthaltende siloxansubstituierte Polyether mit einer festen basischen Verbindung, wie Natriumhydrogencarbonat, in Kontakt gebracht wird, um dadurch eine Reinigung im Sinne einer Beseitigung des Platinkatalysators durch Neutralisieren und Zersetzen durchzuführen. Darüber hinaus ist auch eine Methode wirksam, bei welcher der siloxansubstituierte Polyether mit einem Adsorptionsmittel, wie Kieselgel, zusammengebracht wird, um den Platinkatalysator durch Adsorption abzutrennen.

Die dritte Komponente des erfindungsgemäßen härtbaren Gemisches ist mindestens ein Katalysator in Form von Platin, Chloroplatinsäure oder eines Platinkomplexes. Diese Komponente ist bekannt und wird in großem Umfang eingesetzt. Im Rahmen der Erfindung können solche bekannten Katalysatoren in geeigneter Weise ausgewählt und ohne Beschränkung eingesetzt werden. Im allgemeinen wird ein bekannter Katalysator für das Hydrosilylieren benutzt. Spezielle Beispiele des Platinkomplexes, die im Rahmen der Erfindung bevorzugt werden, sind ein Platin-Olefin-Komplex, ein durch Umsetzen von Chloroplatinsäure und einem vinylgruppenhaltigen Polysiloxan hergestellter Komplex, sowie ein Platin-Phosphor-Komplex.

Das erfindungsgemäße härtbare Gemisch wird durch geeignetes Mischen des ungesättigten Polyethers, des siloxansubstituierten Polyethers und des Platinkatalysators hergestellt, wobei die Zugabereihenfolge und die Mischmethode nicht besonders kritisch sind. Im allgemeinen wird es bevorzugt, daß das Mischungsverhältnis zwischen dem siloxansubstituierten Polyether und dem ungesättigten Polyether so gewählt ist, daß die Menge an H—Si-Gruppen in dem siloxansubstituierten Polyether 0,5 bis 10 mol pro mol der ungesättigten Reste in dem härtbaren Gemisch beträgt. Wenn dieses Molverhältnis unter 0,5 liegt, ergibt sich ein Überschuß an ungesättigten Resten, und nach dem Härten bleiben dann große Mengen an nichtvernetzten Polyetherketten mit nichtreagierten ungesättigten Resten übrig. Als Folge davon ist bei dem erhaltenen gehärteten Körper die Reproduzierbarkeit seiner Dimensionen oft verschlechtert. Wenn dieses Molverhältnis über 10 liegt, wird die genannte Reproduzierbarkeit gleichfalls vermindert. Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dann nicht gelöst.

Auf Anwendungsgebieten, in denen eine hohe Reproduzierbarkeit des gehärteten Körpers erforderlich ist, z. B. bei Verwendung des härtbaren Gemisches als Zahnabdruckmasse, beträgt das Molverhältnis der H—Si-Gruppen vorzugsweise 0,8 bis 5, insbesondere 0,9 bis 2. Die Menge der H—Si-Gruppen kann in bekannter Weise bestimmt werden. Zum Beispiel ist eine Methode anwendbar, bei der eine entsprechende Probe in Isopropanol gelöst und nach einer Zugabe von Calciumhydroxid zu der Lösung die Menge der H—Si-Gruppen aus der Menge an gebildetem Wasserstoffgas berechnet wird. Auch die Menge an ungesättigten Resten in dem härtbaren Gemisch kann mit üblichen Methoden festgestellt werden, z. B. nach der Methode der Bestimmung des gesamten Ungesättigtheitsgrades, wie sie in JIS K-1557 festgelegt ist. Darüber hinaus können die Mengen an H—Si-Gruppen und an ungesättigten Resten aus der Formel der theoretischen Durchschnittszusammensetzung berechnet werden, wobei diese Formel aus den Strukturen der für die Herstellung des ungesättigten Polyethers und des siloxansubstituierten Polyethers verwendeten Ausgangsstoffe abgeleitet wird.

In dem erfindungsgemäßen härtbaren Gemisch wird die Menge des Platinkatalysators vorzugsweise so gewählt, daß in dem Katalysator Platinatome in einer Menge von 0,1 ppm bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge aus ungesättigtem Polyether und siloxansubstituiertem Polyether, beträgt. Wenn die Menge an Platinatomen unter der vorgenannten Untergrenze liegt, geschieht es manchmal, daß die Härtingsreaktion kaum vorankommt. Auch wenn die Menge an Platinatomen die vorgenannte Ober-

grenze überschreitet, wird keine wesentliche Zunahme der gewünschten Wirkung erreicht. Diese Obergrenze wird im allgemeinen auch von wirtschaftlichen Überlegungen bestimmt.

Um die Anpassung an die Verarbeitungsbedingungen vor dem Härten oder die physikalischen Eigenschaften nach dem Härten zu verbessern, können dem härtbaren Gemisch anorganische oder organische Füllstoffe zugesetzt werden. Anorganische Füllstoffe sind z. B. pyrogenes Siliciumdioxid, pulverisiertes Siliciumdioxid, Diatomeenerde, Quarzpulver, Glasfasern, Ruß, Eisenoxid, Zinkoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Zinkcarbonat. Als organische Füllstoffe eignen sich z. B. pulverisierte Polymere und pulverförmige Polymere. Da die H—Si-Gruppen in einer alkalischen Umgebung eine Kondensation unter Wasserstoffabgabe verursachen, soll eine vorzeitige Zugabe von alkalischen Füllstoffen, wie Magnesiumoxid, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, zu dem siloxansubstituierten Polyether vermieden werden. Die anorganischen Füllstoffe können direkt oder nach einer Oberflächenbehandlung mit einem Silan-kuppler oder einer entsprechenden Verbindung eingesetzt werden. Die Menge des zugesetzten Füllstoffs ist nicht besonders kritisch, soweit die Eigenschaften des herzustellenden gehärteten Körpers dadurch nicht besonders beeinträchtigt werden. Im allgemeinen ist es bevorzugt, den Füllstoff in einer Menge von bis zu 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Summe aus dem ungesättigten Polyether und dem siloxansubstituierten Polyether zuzusetzen. Wenn die Menge an Wasserstoffatomen in den H—Si-Gruppen im Verhältnis zur Menge der ungesättigten Reste in dem härtbaren Gemisch relativ groß ist, wird in der Härstungsstufe als Nebenprodukt Wasserstoff gebildet. Um in diesem Fall ein Rauhwerden der Oberfläche des gebildeten gehärteten Körpers durch dieses Wasserstoffgas zu vermeiden, wird vorzugsweise ein Pulver eines Metalls, wie Palladium, Platin, Nickel, Magnesium oder Zink, oder ein mit solchen Metallatomen versehener Träger als Wasserstoffabsorber zugesetzt. Seine Menge wird vorzugsweise so gewählt, daß die Menge des betreffenden Metalls 0,1 bis 100 ppm, bezogen auf das gesamte härtbare Gemisch, beträgt.

In das erfindungsgemäße Gemisch können noch andere Zusatzstoffe eingearbeitet werden, soweit die physikalischen Eigenschaften des herzustellenden gehärteten Körpers dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Solche weiteren Zusatzstoffe sind Weichmacher, Pigmente, Antioxidationsmittel, Trennmittel und Klebrigmacher.

Das erfindungsgemäße härtbare Gemisch wird bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen gehärtet. Ein solches Gemisch, das zur Härtung bei Raumtemperatur vorgesehen ist, wird vorzugsweise als Zweikomponentensystem gelagert, bei dem ein Gemisch aus dem ungesättigten Polyether und dem Katalysator in einer ersten Komponente und der siloxansubstituierte Polyether oder ein Gemisch aus dem siloxansubstituierten Polyether und dem ungesättigten Polyether in Form einer zweiten Komponente gelagert werden. Zur praktischen Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches werden geeignete Mengen beider Komponenten miteinander gemischt. Falls das härtbare Gemisch durch Erhitzen gehärtet werden soll, kann es in Form des vorgenannten Zweikomponentensystems oder in Form eines Einkomponentensystems, bei dem die drei Komponenten vorher miteinander vermischt worden sind, gelagert werden. Unter Berücksichtigung der Stabilität der Polyetherketten wird beim Härten des Einkomponentensystems vorzugsweise eine Temperatur unterhalb 150° C gewählt.

Das erfindungsgemäße härtbare Gemisch weist eine hervorragende Tiefenhärtung auf, und der daraus hergestellte gehärtete Körper zeichnet sich durch ein gutes hydrophiles Verhalten, eine gute Reproduzierbarkeit seiner Dimensionen und eine hohe Dimensionsstabilität aus. Durch das Fördern des Aushärtens des Gemisches mittels eines Katalysators härtet das Gemisch insbesondere gleichmäßig durch, unabhängig davon, ob es sich um einen oberflächlichen oder einen tiefer gelegenen Bereich der Masse handelt. Da weiterhin das Gemisch hauptsächlich aus Polyetherketten besteht, zeigt der gehärtete Körper günstige hydrophile Eigenschaften. Da ferner ungesättigte Reste oder H—Si-Gruppen an allen Enden des Polyethers in dem Gemisch vorliegen, was durch Einstellen des Molverhältnisses zwischen den ungesättigten Resten und den H—Si-Gruppen geschieht, wird die Menge an Polyetherketten mit freien Endgruppen, die in dem gehärteten Körper als Weichmacher wirken, stark vermindert. Deshalb wird die Oberfläche dieses Körpers nicht klebrig, eine plastische Verformung tritt kaum auf, und eine gute Reproduzierbarkeit der Dimensionen des Körpers ist sichergestellt. Hinzu kommt, daß das Härten rasch vollständig ist und keine sich abspaltende Komponente gebildet wird, weil der Härtungsvorgang eine Additionsreaktion zwischen den H—Si-Gruppen und den ungesättigten Resten darstellt. Deshalb ist die Dimensionsstabilität des Körpers im Verlauf der Zeit sehr gut.

Das erfindungsgemäße härtbare Gemisch mit den vorgenannten Merkmalen kann auf verschiedenen Gebieten in großem Umfang eingesetzt werden. Es ist insbesondere als Zahnabdruckmasse wertvoll. Da wegen der guten hydrophilen Eigenschaften und anderer Merkmale die Affinität des Gemisches gegenüber dem Körper eines Patienten verbessert ist, wird das erfindungsgemäße Gemisch nicht nur als solche Abdruckmasse, sondern auch als Masse zur Bißnahme oder als weiche Gebißeinlage mit großem Vorteil verarbeitet.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die hydrophilen Eigenschaften und die Reproduzierbarkeit der Dimensionen des gehärteten Körpers nach den folgenden Methoden bestimmt.

1. Hydrophile Eigenschaften

In einem Raum, in dem die Temperatur auf 23° C und die relative Luftfeuchtigkeit auf 50% eingestellt worden waren, wurden 10 µl reines Wasser auf eine glatte Oberfläche des gehärteten Körpers getropft. Nach 15 Minuten wurde mit einem Kontaktwinkelmesser der Kontaktwinkel mit dem Wasser bestimmt. Je näher der gemessene Winkel dem Wert 0° kam, desto besser wurden die hydrophilen Eigenschaften bewertet, und je näher der gemessene Winkel an 90° C oder an einem höheren Wert lag, desto geringer wurden die hydrophilen Eigenschaften eingestuft.

2. Reproduzierbarkeit der Dimensionen

Ein säulenförmiger gehärteter Körper mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Höhe von 20 mm wurde als Probekörper benutzt. Während einer Zeit von 30 s wurde in Richtung der Höhe des Probekörpers eine Druckverformung von 12% vorgenommen. Nach Ablauf einer min nach dem Beseitigen der Belastung wurde die Höhe h (mm) des Probekörpers gemessen. Die Verdichtungsverformung wurde aus dem Wert h gemäß der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Verdichtungsformung} = \frac{20-h}{20} \cdot 100 (\%)$$

Je kleiner der Wert der Verdichtungsformung ist, desto besser ist die Reproduzierbarkeit der Dimensionen, und je größer dieser Wert ist, desto auffälliger ist die plastische Deformation.

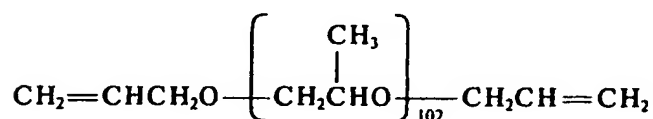
Das Molverhältnis der Menge der H—Si-Gruppen in dem siloxansubstituierten Polyether zur Gesamtmenge der ungesättigten Reste in dem härtbaren Gemisch wird als "Si—H/AL-Verhältnis" abgekürzt. Das Verhältnis der Menge an Platinatomen in dem Katalysator zur Gesamtmenge aus ungesättigtem Polyether und siloxansubstituiertem Polyether wird mit "Cpt" abgekürzt.

In den folgenden Beispielen ist die Durchschnittsformel des ungesättigten Polyethers oder des siloxansubstituierten Polyethers eine Strukturformel, die von der Struktur und der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe für den jeweiligen Polyether abgeleitet ist und durch chemische Analyse (Bestimmung der Mengen der ungesättigten Reste und der H—Si-Gruppen, Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung durch Flüssigchromatographie, IR-Spektralanalyse und NMR-Spektralanalyse) bestimmt worden ist. Daraus ergibt sich eine durchschnittliche Struktur des jeweiligen Polyethers.

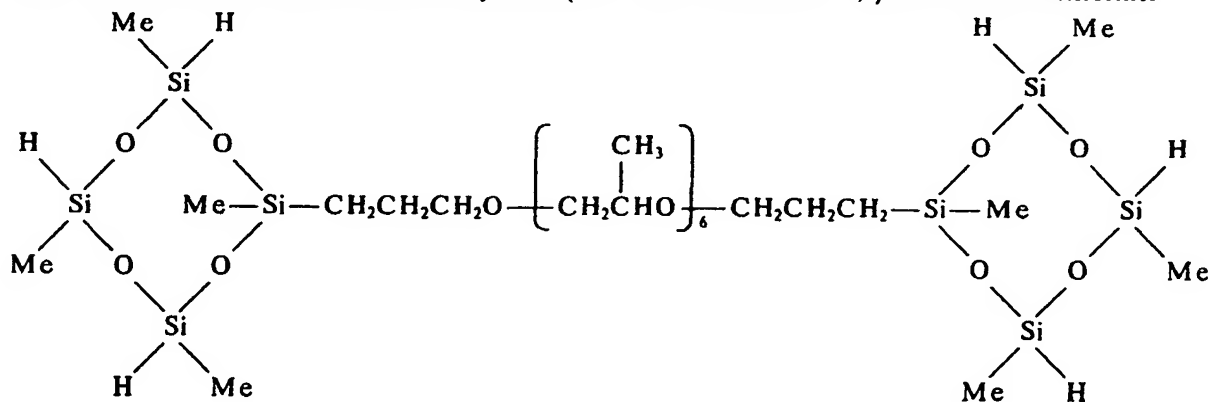
In den Beispielen und Vergleichsbeispielen beziehen sich alle Teile auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Durch Mischen von 95 Teilen eines ungesättigten Polyethers der Durchschnittsformel



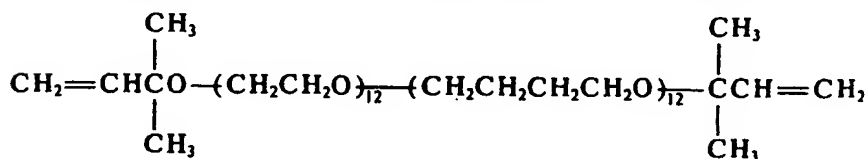
und 5 Teilen eines siloxansubstituierten Polyethers (Si—H/AL-Verhältnis = 1,0) der Durchschnittsformel



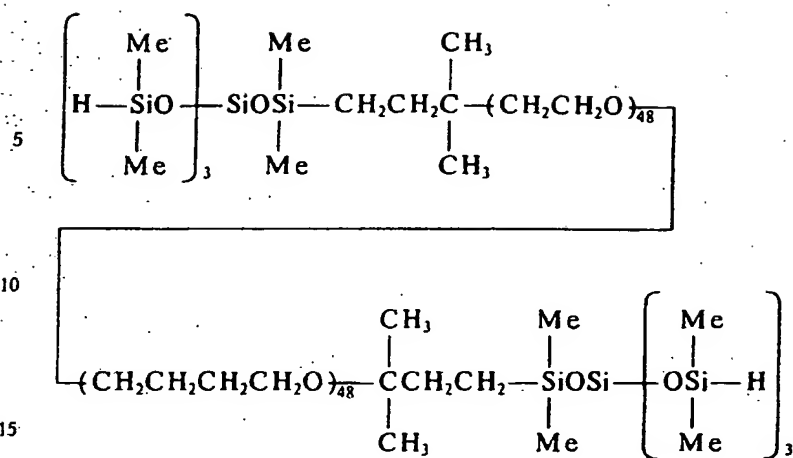
sowie 100 Teilen Quarzpulver wurde eine Paste hergestellt. In diese Paste wurden dann 0,12 Teile eines Platinkomplexes (enthaltend 34 Gew.-% Platinatome), der aus Chloroplatinsäure und 1,3-Divinyl-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (Cpt = 400 ppm) erhalten worden ist, eingemischt. Nach 5 min bei Raumtemperatur lag ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen Elastizität vor. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 53° und die Verdichtungsverformung lag bei 0,35%.

Beispiel 2

Durch Mischen von 44 Teilen eines ungesättigten Polyethers der Durchschnittsformel



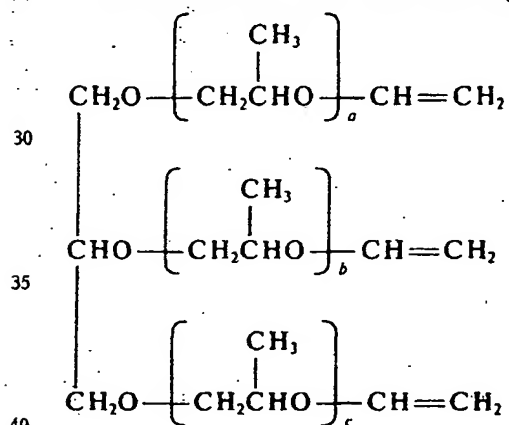
und 56 Teilen eines siloxansubstituierten Polyethers (Si—H/AL-Verhältnis = 1,0) der folgenden Formel



sowie 10 Teilen pyrogenes Siliciumdioxid wurde eine Paste hergestellt. Anschließend wurde 0,1 Teil (Cpt = 340 ppm) des gemäß Beispiel 1 verwendeten Platinkomplexes eingemischt. Nach 6 min bei Raumtemperatur wurde ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen Elastizität erhalten. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 31° und seine Verdichtungsverformung 0,25%.

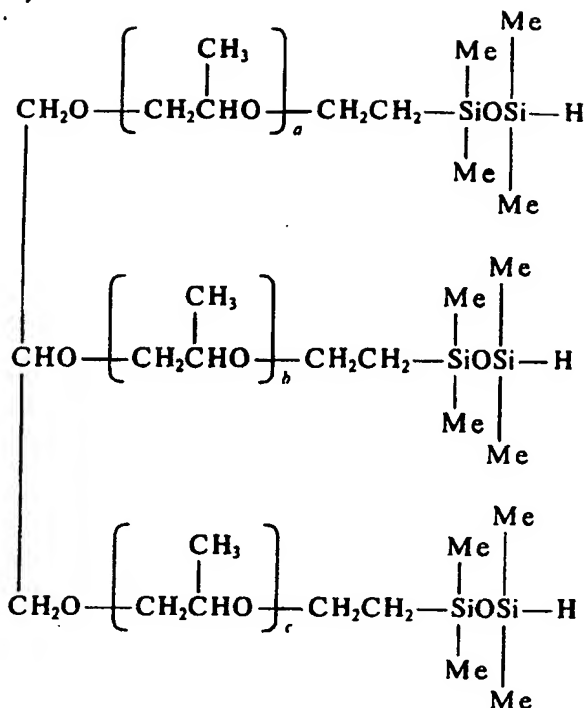
Beispiel 3

Durch Mischen von 48 Teilen eines ungesättigten Polyethers der Durchschnittsformel



in der a , b und c jeweils mindestens die Zahl 0 oder eine ganze Zahl bedeuten, mit der Bedingung, daß $a + b + c = 66$ ist.

52 Teilen eines siloxansubstituierten Polyethers (Si—H/Al-Verhältnis = 1,0) der Durchschnittsformel



in der *a*, *b* und *c* die vorstehende Bedeutung haben, sowie 25 Teilen Diatomeenerde wurde eine Paste hergestellt. In diese wurden dann 0,05 Teile (Cpt = 300 ppm) eines Platinkomplexes der Formel $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{H}_4)_2$ eingemischt. Nach 7 min bei Raumtemperatur wurde ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen Elastizität erhalten. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 49° und seine Verdichtungsverformung 0,37%.

Beispiel 4

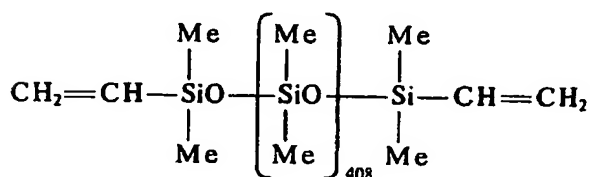
Durch Mischen von 45 Teilen des gemäß Beispiel 1 eingesetzten ungesättigten Polyethers, 5 Teilen des gemäß Beispiel 1 verwendeten siloxansubstituierten Polyethers, 49,98 Teilen Quarzpulver und 0,02 Teilen 2,6-Di-tert.-Butyl-4-Methylphenol (nachfolgend "BHT") als Antioxidationsmittel wurde eine Paste hergestellt. Getrennt davon wurde eine Katalysatorpaste durch Mischen von 50 Teilen des gemäß Beispiel 1 eingesetzten ungesättigten Polyethers, 0,12 Teilen des gemäß Beispiel 1 verwendeten Platinkomplexes, 49,72 Teilen Calciumcarbonat, 0,02 Teilen BHT, 0,01 Teil eines 0,5% Palladium tragenden Aluminiumoxids und 0,01 Teil eines roten Pigments zubereitet. Beide Pasten wurden während eines Monats bei Raumtemperatur gelagert. Dann wurden gleiche Mengen der Pasten miteinander vermischt und geknetet (Si-H/AL-Verhältnis = 1,0; Cpt = 400 ppm). Nach 5 min bei Raumtemperatur wurde ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen Elastizität erhalten. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 54° und seine Verdichtungsverformung 0,30%.

Beispiel 5

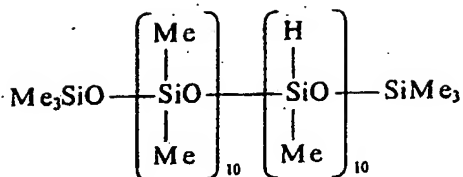
Durch Mischen von 95 Teilen des gemäß Beispiel 1 eingesetzten ungesättigten Polyethers, 5 Teilen des gemäß Beispiel 1 verwendeten siloxansubstituierten Polyethers (Si-H/Al-Verhältnis = 1,0), 0,01 Teil (Cpt = 15,7 ppm) Platin-tetra-kis-(triphenylphosphit), 97,96 Teilen Quarzpulver, 2 Teilen pyrogenes Siliciumdioxid, 0,02 Teilen BHT und 0,01 Teil eines 0,1% Palladium tragenden Zeoliths wurde eine Paste hergestellt. Diese wurde während eines Monats bei Raumtemperatur gelagert und dann während einer Stunde auf 120°C erhitzt. Man erhielt einen gehärteten Körper mit einer kautschukartigen Elastizität. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 50° und seine Verdichtungsverformung 0,15%.

Vergleichsbeispiel 1

Durch Mischen von 100 Teilen eines Polysiloxans mit durch Vinylgruppen blockierten Endgruppen der Durchschnittsformel



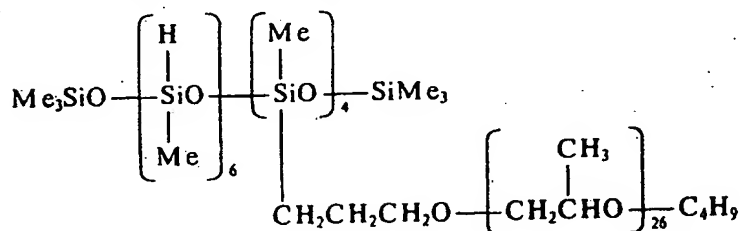
und 1 Teil eines Polysiloxans (Si-H/Al-Verhältnis = 1,0) der Durchschnittsformel



sowie 100 Teilen Quarzpulver wurde eine Paste hergestellt. In diese wurden dann 0,5 Teile des gemäß Beispiel 1 eingesetzten Platinkomplexes (Cpt = 168 ppm) eingemischt. Nach 5 min bei Raumtemperatur wurde ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen Elastizität erhalten. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 73° und die Verdichtungsverformung 0,40%.

Vergleichsbeispiel 2

Durch Mischen von 91,5 Teilen des gemäß Beispiel 1 eingesetzten ungesättigten Polyethers, 8,5 Teilen eines Polysiloxans (Si-H/AL-Verhältnis = 1,0), das mit einem Polyether der Durchschnittsformel



modifiziert war, sowie 100 Teilen Quarzpulver wurde eine Paste hergestellt. In diese wurden dann 0,12 Teile (Cpt = 400 ppm) des gemäß Beispiel 1 eingesetzten Platinkomplexes eingemischt. Nach 5 min bei Raumtemperatur wurde ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen Elastizität und einer klebrigen Oberfläche erhalten. Seine Verdichtungsverformung betrug 5,60%.

Vergleichsbeispiel 3

Durch Mischen von 98 Teilen des gemäß Beispiel 1 eingesetzten ungesättigten Polyethers, 2 Teilen 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan (Si-H/AL-Verhältnis = 1,0) und 100 Teilen Quarzpulver wurde eine Paste hergestellt. Diese wurde während eines Monats bei Raumtemperatur gelagert und dann mit 0,12 Teilen (Cpt = 400 ppm) des gemäß Beispiel 1 verwendeten Platinkomplexes gemischt. Da das 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan während der Lagerung sich vollständig verflüchtigt hatte, wurde nur die Viskosität erhöht und kein gehärteter Körper erhalten.

Beispiele 6 bis 31

Gemäß der nachfolgenden Tabelle I wurden ein ungesättigter Polyether, ein siloxansubstituierter Polyether und der gemäß Beispiel 1 eingesetzte Platinkomplex in solchen Mengen gemischt, daß sich jeweils das in der Tabelle I angegebene Si-H/AL-Verhältnis und das dort aufgeführte Verhältnis Cpt ergaben. Die Härtingszeit bei Raumtemperatur, der an dem gehärteten Körper mit Wasser erhaltene Kontaktwinkel und die Verdichtungsverformung wurden bestimmt.

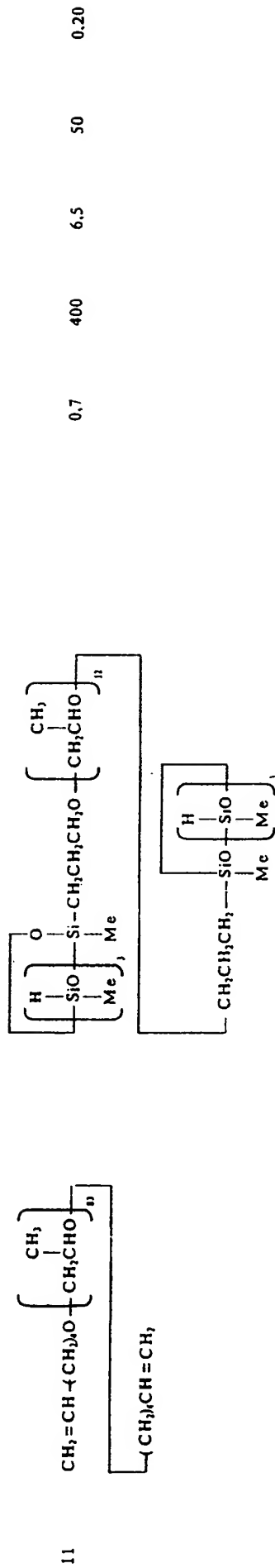
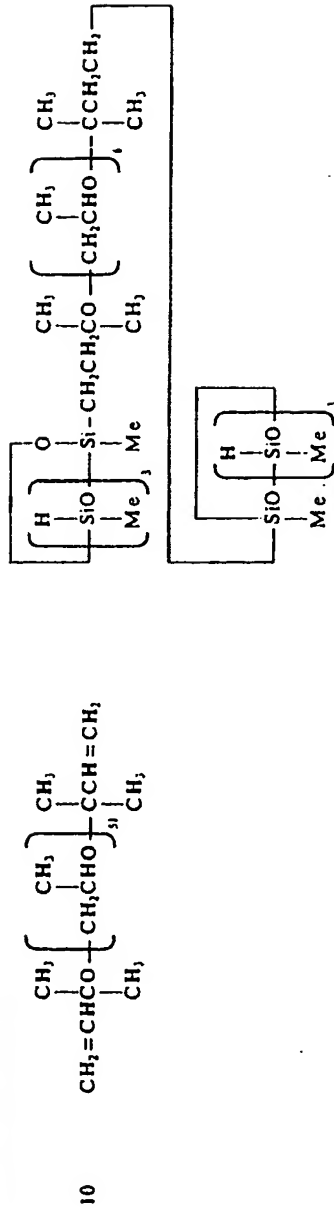
Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

In der Tabelle I bedeuten x, y und z jeweils ganze Zahlen von mindestens 1 sowie x¹, y¹, z¹, x², y² und z² jeweils die Zahl 0 oder ganze Zahlen, mit der Maßgabe, daß die Summen (x¹ + x²), (y¹ + y²) und (z¹ + z²) jeweils dem Wert 1 entsprechen. Weiterhin bedeuten r¹, r², r³, r⁴, r⁵ und r⁶ jeweils eine ganze Zahl von mindestens 1.

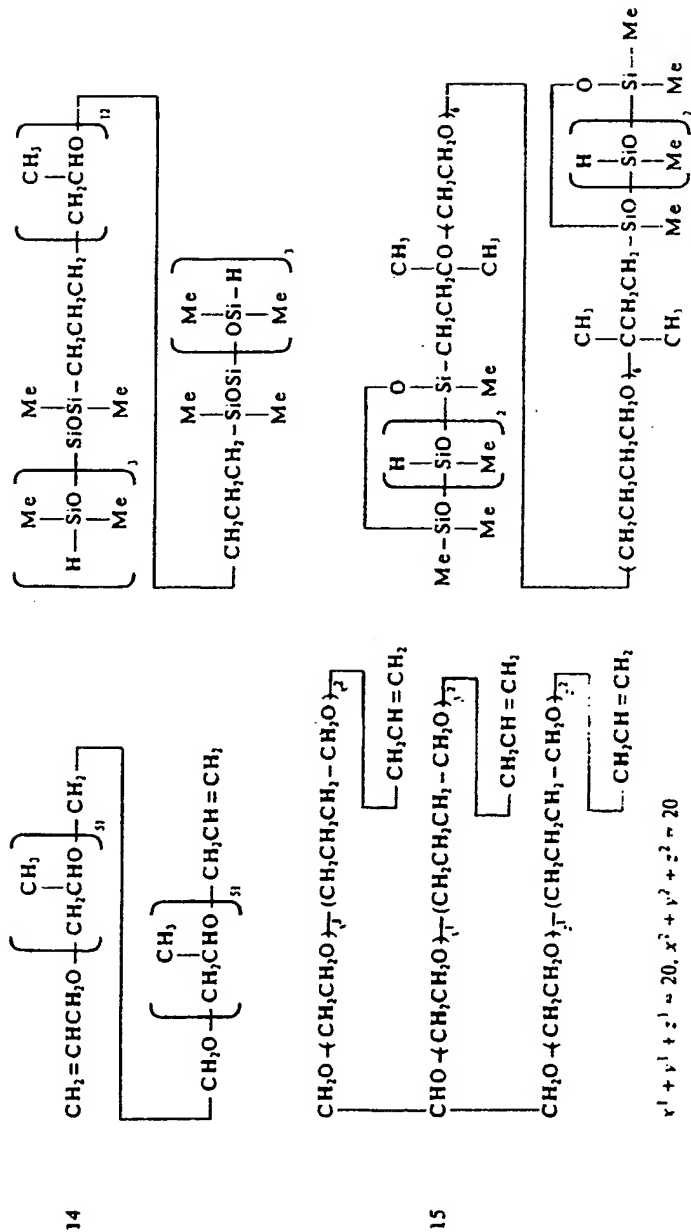
Tabelle I

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether	Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Här- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
6	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}\right]_n-\text{CH}_2\text{O}-$ $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}\right]_n-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}-\text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right]_3-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}\right]_6-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right]_3-\text{Si}-\text{Me}$	1,0	400	5	53	0,30
7	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}\right]_n-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right]_3-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}\right]_6-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right]_3-\text{Si}-\text{Me}$	1,0	400	6	22	0,35

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether					Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Här- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	--	--	--	--	---------------------------------	--------------	---------------------------------	---	--

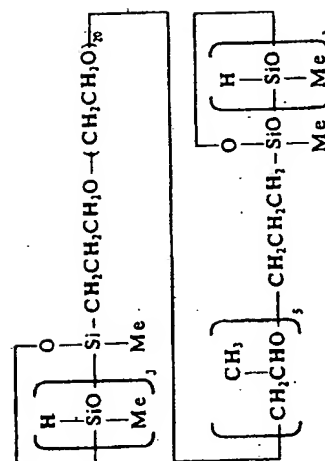
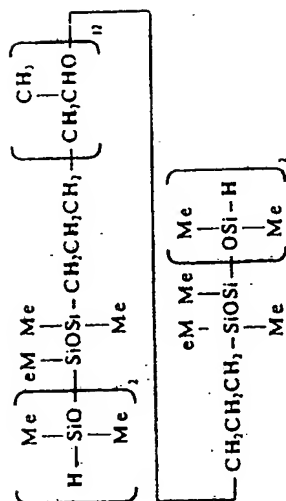
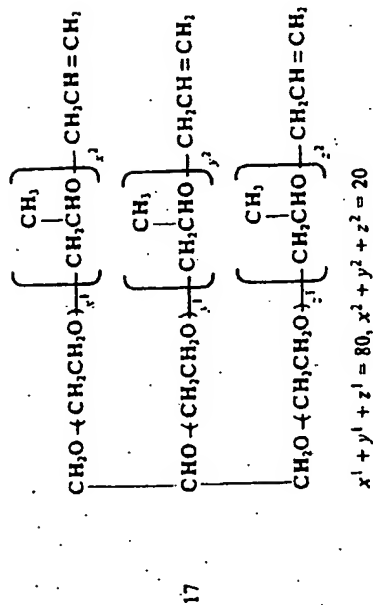
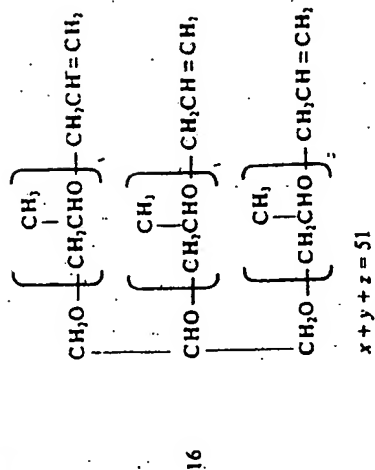


Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether	Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Här- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------	---------------------------------	---	--



Siloxansubstituierter Polyether

Beispiel 1 Ungesättigter Polyether



Verdich-
tungs-
verfor-
mung
(%)

Kon-
takt-
winkel
mit
Wasser
(°)

Här-
tungs-
zeit
(min)

Cpt
(ppm)

Si-H/
AL-
Verhält-
nis

0.20

50

5

400

1.2

0.35

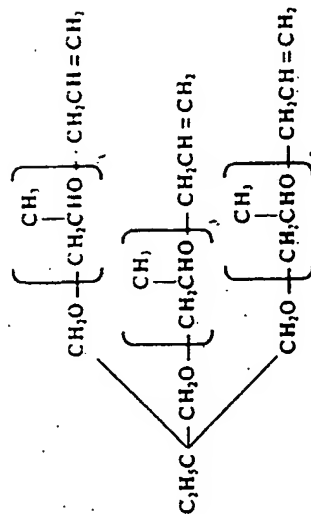
20

4.5

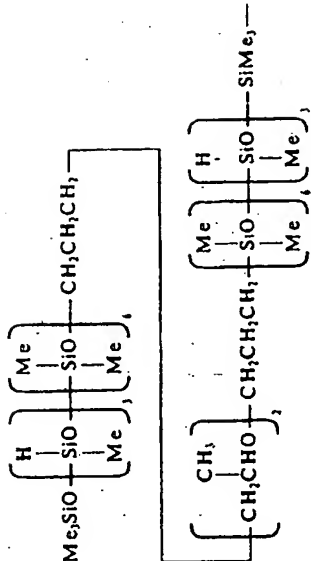
400

1.5

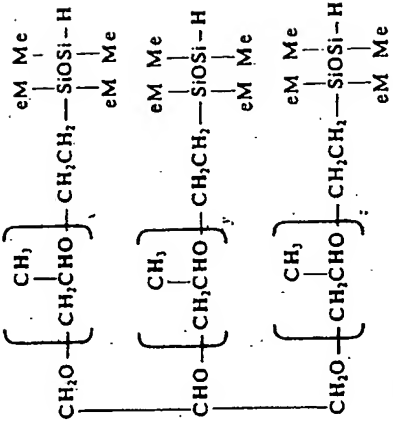
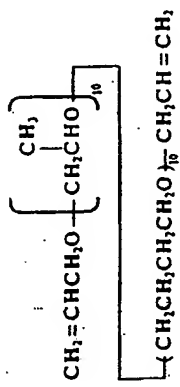
Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether					Si-H/ AL- Verhält- nis	C _{pt} (ppm)	Här- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- vorfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	--	--	--	--	---------------------------------	--------------------------	---------------------------------	---	--



$$x + y + z = 66$$



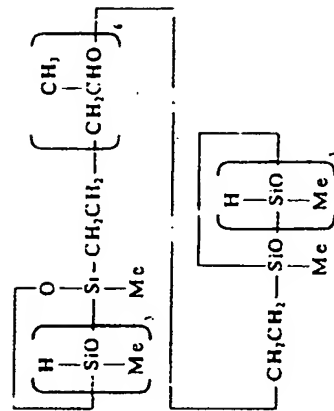
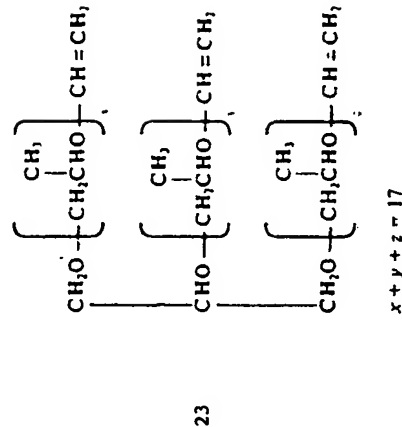
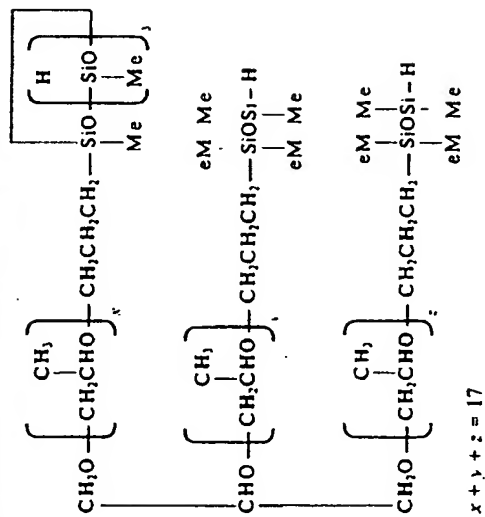
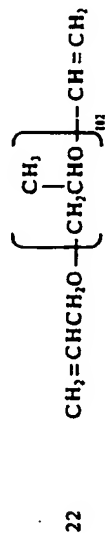
20 3.0 400 3.5 52 0.25



$$x + y + z = 6$$

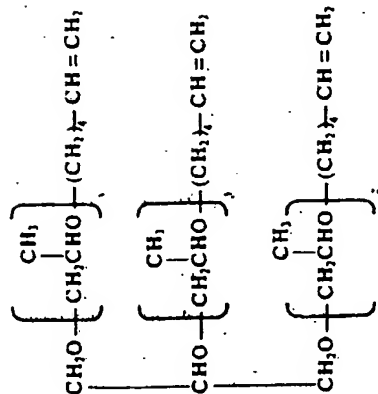
21 1.0 80 17 60 0.25

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether	Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Här- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------	---------------------------------	---	--

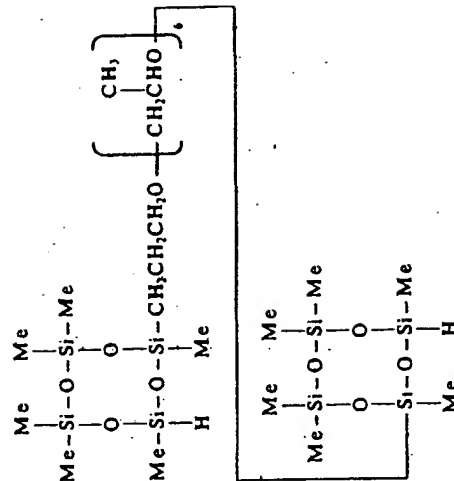
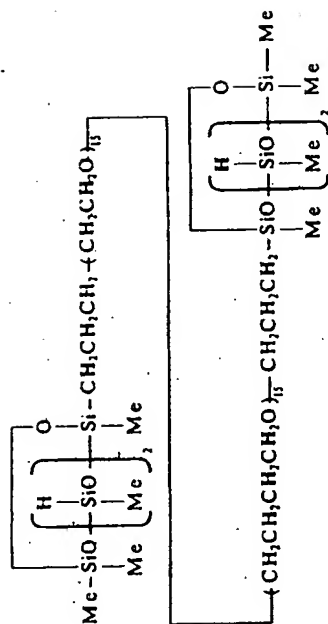


1,0 800 0,5 52 0,30

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether	Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Flär- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verför- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------	----------------------------------	---	--



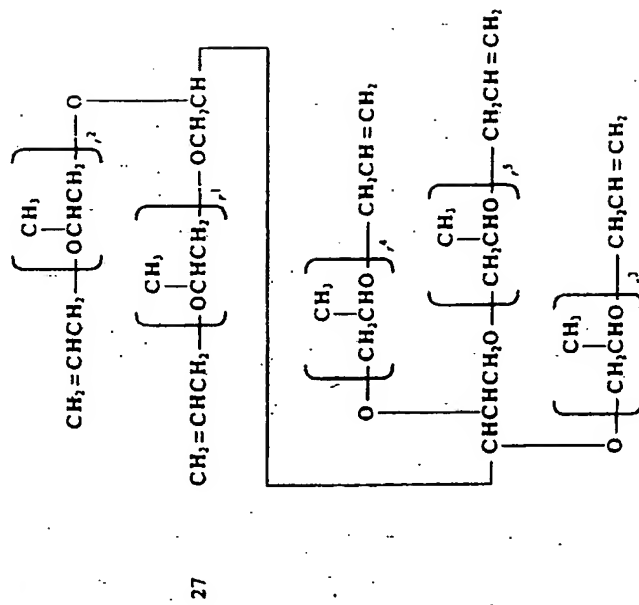
$$x + y + z = 35$$



wie in Beispiel 1

24	1,0	600	1	44	0,35
25	1,0	200	5	53	0,30

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether	Si-H/ AL- Verhält- nis	Cp1 (ppm)	Här- lungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------	---------------------------------	---	--



wie in Beispiel 26

27

0,20

53

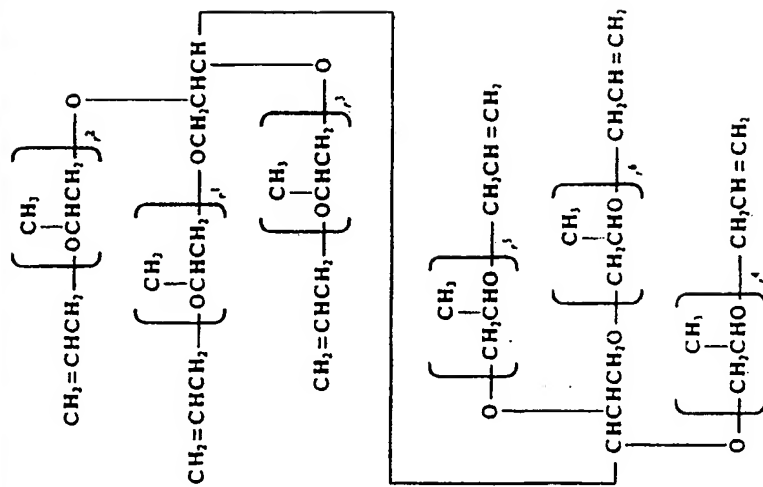
5

300

1,0

$$r^1 + r^2 + r^3 + r^4 + r^5 + r^6 = 120$$

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether	Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Här- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------	---------------------------------	---	--



wie in Beispiel 26

$$r^1 + r^2 + r^3 + r^4 + r^5 + r^6 = 120$$

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Si-Oxansubstituierter Polyether	Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Här- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------	---------------------------------	---	--

30 wie in Beispiel 1

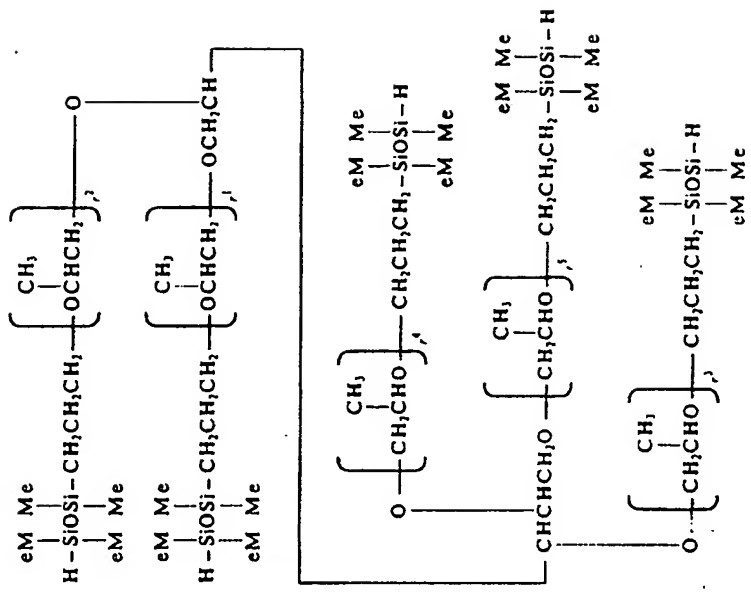
0.30

54

6

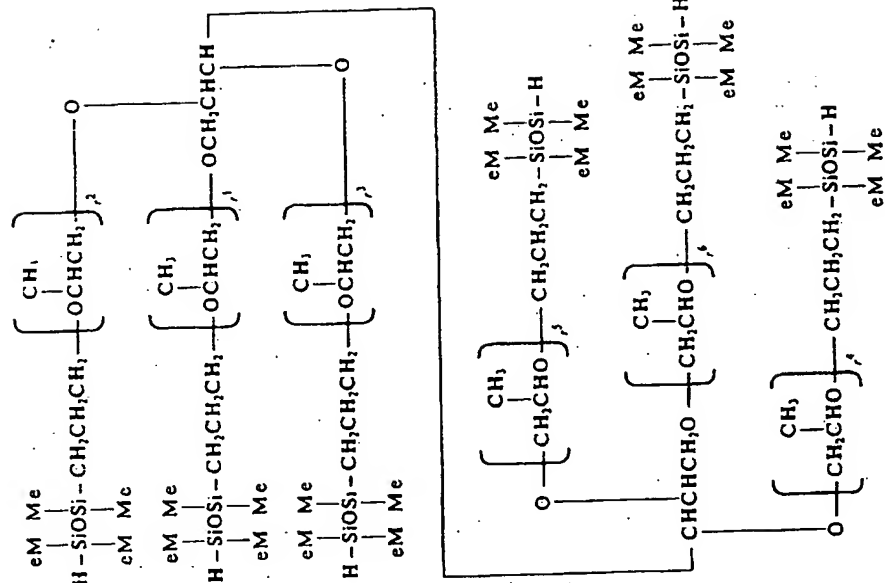
300

1.0



$$r^1 + r^2 + r^3 + r^4 + r^5 = 120$$

Beispiel	Ungesättigter Polyether	Siloxansubstituierter Polyether					Si-H/ AL- Verhält- nis	Cpt (ppm)	Har- tungs- zeit (min)	Kon- takt- winkel mit Wasser (°)	Verdich- tungs- verfor- mung (%)
----------	-------------------------	---------------------------------	--	--	--	--	---------------------------------	--------------	---------------------------------	---	--



31 wie in Beispiel 1

0.35

54

6

300

1.0

$$r^1 + r^2 + r^3 + r^4 + r^5 + r^6 = 120$$

Beispiel 32

Gemäß Beispiel 5 wurde eine Paste hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,01 Teil Tetra-
kis(triphenylphosphit) nun 0,08 Teile (Cpt = 800 ppm) Platinschwarz eingesetzt wurde. Durch dreistündiges
Erhitzen der Paste auf eine Temperatur von 120°C wurde ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen
Elastizität erhalten. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 50° und die Verdichtungsverformung 0,20%. 5

Beispiel 33

Gemäß Beispiel 1 wurde eine Paste hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,12 Teilen des
Platinkomplexes nun 0,16 Teile (Cpt = 600 ppm) Chloroplatinsäure eingesetzt wurde. Die Paste wurde bei
Raumtemperatur zusammengemischt. Nach 24 Stunden lag ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen
Elastizität vor. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 53° und die Verdichtungsverformung 0,35%. 10

Beispiele 34 bis 63

Unter Einsatz der in den Beispielen 1 bis 31 (ausgenommen Beispiel 5) verwendeten ungesättigten Polyether,
siloxansubstituierten Polyether und Katalysatoren wurden Abdruckmassen hergestellt, die aus den unten ange-
gebenen härtbaren Gemischen zusammengesetzt waren. 15

Paste A

Komponente	Teile	
Ungesättigter Polyether	50	
Katalysator (der beim Mischen der Pasten A und B erhaltene Cpt-Wert ist in Tabelle II angegeben)		25
Calciumcarbonat	50	
BHT	0,02	
0,5% Palladium auf Aluminiumoxidträger	0,01	30

Paste B

Komponente	Teile	
Ungesättigter Polyether plus siloxansubstituierter Polyether (das Si—H/AL-Verhältnis zur Summe der Pasten A und B ist in Tabelle II angegeben)	50	35
Quarzpulver	50	
BHT	0,02	

Gleiche Teile der Pasten A und B der Abdruckmasse wurden miteinander verknetet, und die Härungszeit, der
Kontaktwinkel mit Wasser sowie die Verdichtungsverformung wurden gemessen. Weiterhin wurden die Druck-
verformung und die Dimensionsänderung gemäß der Methode Nr. 19 der American Dental Association Specifi-
cation bestimmt. Darüber hinaus wurde im Mundraum eines Patienten unter Einsatz des entsprechenden
Abdruckmaterials ein Eindruck hergestellt. Der Zustand der Abdruckoberfläche wurde hinsichtlich Blasenbil-
dung und Klebrigkeit bewertet. Eine Zahnkrone wurde auf der Grundlage des so erhaltenen Abdrucks herge-
stellt und deren Genauigkeit hinsichtlich ihrer Passung beurteilt. 40 45

Die Bewertungsskala für die Beurteilung der Blasenbildung, der Klebrigkeit und der Genauigkeit waren wie
folgt: 50

1. Blasenbildung

- A: Keine Blasen
- B: Einige Blasen
- C: Viele Blasen

2. Klebrigkeit

- A: Keine Klebrigkeit
- B: Leichte Klebrigkeit
- C: Starke Klebrigkeit

3. Genauigkeit

- A: Die Krone paßt gut
- B: Die Krone paßt nicht ganz
- C: Die Krone paßt überhaupt nicht

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt. In der Spalte dieser Tabelle mit der
Überschrift "Entspricht Beispiel" sind die Nummern der Beispiele 1 bis 31 angegeben, deren härtbare Gemische
verwendet wurden. 65

Tabelle II

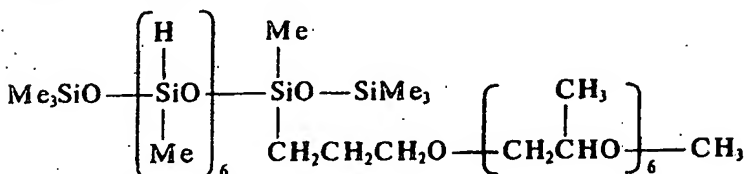
Beispiel	Entspricht Beispiel	Si—H/AL- Verhältnis	Cpt (ppm)	Härtungszeit (min)	Kontakt- winkel mit Wasser (°)	Verdichtungs- verformung (%)
34	1	1,0	200	4	53	0,40
35	2	1,0	170	5	32	0,35
36	3	1,0	500	4,5	50	0,30
37	4	1,1	150	6	51	0,45
38	6	1,1	150	5	49	0,50
39	7	1,0	250	5	21	0,55
40	8	1,0	200	5	29	0,40
41	9	0,9	150	5,5	53	0,55
42	10	1,0	160	5,5	53	0,35
43	11	1,0	160	6	51	0,40
44	12	1,0	180	6	44	0,40
45	13	1,0	150	5,5	58	0,35
46	14	1,2	200	5	50	0,60
47	15	1,4	220	5	29	0,65
48	16	1,0	160	4,5	49	0,30
49	17	1,0	160	4	21	0,25
50	18	1,0	120	5	53	0,35
51	19	1,0	130	4,5	53	0,35
52	20	0,8	150	5	51	0,55
53	21	1,6	350	5,5	58	0,65
54	22	1,0	140	4	52	0,40
55	23	1,0	140	5	51	0,35
56	24	1,0	150	4,5	40	0,35
57	25	1,0	170	4	53	0,40
58	26	1,0	200	5	52	0,35
59	27	1,0	200	5,5	52	0,30
60	28	1,0	200	5,5	53	0,30
61	29	1,0	200	5	53	0,35
62	30	1,0	200	5	52	0,40
63	31	1,0	200	5,5	53	0,40

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	Druck- verformung (%)	Dimensions- änderung (%)	Anzeichen einer Blasen- bildung	Klebrigkeit	Genauigkeit
34	5,60	—0,05	A	A	A
35	8,55	—0,05	A	A	A
36	3,10	—0,05	A	A	A
37	5,50	—0,05	A	A	A
38	4,70	—0,05	A	A	A
39	5,15	—0,05	A	A	A
40	3,75	—0,05	A	A	A
41	4,20	—0,05	A	A	A
42	2,80	—0,05	A	A	A
43	3,65	—0,05	A	A	A
44	2,95	—0,05	A	A	A
45	2,75	—0,05	A	A	A
46	7,15	—0,05	A	A	A
47	7,30	—0,05	A	A	A
48	3,15	—0,05	A	A	A
49	3,25	—0,05	A	A	A
50	2,20	—0,05	A	A	A
51	2,60	—0,05	A	A	A
52	4,30	—0,05	A	A	A
53	4,25	—0,05	A	A	A
54	5,50	—0,05	A	A	A
55	2,70	—0,05	A	A	A
56	3,05	—0,05	A	A	A
57	5,70	—0,05	A	A	A
58	3,55	—0,05	A	A	A
59	2,80	—0,05	A	A	A
60	2,20	—0,05	A	A	A
61	3,30	—0,05	A	A	A
62	2,35	—0,05	A	A	A
63	2,05	—0,05	A	A	A

Vergleichsbeispiel 4

Durch Mischen von 45 Teilen des gemäß Beispiel 1 eingesetzten ungesättigten Polyethers, 5 Teilen eines Polysiloxans, das mit einem Polyether der Durchschnittsformel



modifiziert war, 49,98 Teilen Quarzpulver und 0,02 Teilen BHT wurde eine Paste hergestellt. Gleiche Teile dieser Paste und der gemäß Beispiel 4 hergestellten Katalysatorpaste (Si—H/AL-Verhältnis = 1,0; Cpt = 200 ppm) wurden miteinander verknetet. Nach 7 min bei Raumtemperatur wurde ein gehärteter Körper mit einer kautschukartigen Elastizität erhalten. Sein Kontaktwinkel mit Wasser betrug 56°, die Verdichtungsverformung 2,15%, die Druckverformung 15,25% und die Dimensionsänderung 0,05%. Wenn ein Abdruck in der Mundhöhle eines Patienten hergestellt wurde, konnten an der Abdruckoberfläche viele Spuren von Blasenbildung festgestellt werden (Bewertung: C), die Abdruckoberfläche war klebrig (Bewertung: C) und die auf Grund dieses Abdrucks gefertigte Krone paßte nicht (Bewertung: C).